Band 149 Oktober 1956 Heft 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Kanig, Gerhard und Anna Maria D'Ans, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an gequollenen Membranfiltern (mit 6 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 1

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Skulikidis, Th., S. Karalis und P. Mentojiannis, Untersuchung der Sekundärstruktur von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen. I. Über zwei aufeinanderliegende Hauptdeckschichten (mit 12 Abbildungen und 2 Tabellen) 6

Aus dem photochemischen Forschungslaboratorium Vác (Ungarn)

Evva, F. und I. Berty, Über die Reaktion von photographischen Farbkomponenten in Gelatinelösungen (mit 9 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen) 10

From the Chemical Laboratories, Allahabad University (India)

Yadava, K. L., S. K. Bose and S. Ghosh, Relation of Time of Gelation with the Concentration of Sols (with 6 figures) . . 17

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Thiele, Heinrich und Renate Ax, Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch denaturiertes Fibrin, Kasein und Albumin (mit 18 Abbildungen und 1 Tabelle) 20

Barthell, E., (Krefeld), Zur Kinetik der Polykondensation von ε-Caprolactam (mit 1 Abbildung) 34

From the Chemistry Department Lucknow University, Lucknow (India)

Mukerjee, L. N. and S. N. Srivastava, Finely Divided Solids as Emulsifiers – Part II, Emulsion stabilised by basic salts of metals (with 2 tables) 35

Aus dem Governmental Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Suzuki, Sho, Über Hydratation des Rauches von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ (mit 2 Abbildungen) 38

Aus dem Si-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Stöber, W., Chemische Adsorption von Methylchlorsilanen an kristallinem und

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

amorphem Siliziumdioxyd (mit 7 Abbildungen und 4 Tabellen) 39

Olphen, H. van, Reply to E. A. Hauser's Criticism on H. von Olphens Paper in "Report on the Fourth National Clay Conference" 47

Buchbesprechungen 48

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 50

Referate 50

2. Grundwissenschaften 50
3. Grenzflächenerscheinungen 53
4. Kolloide Systeme 55
5. Makromolekulare Substanzen 56
6. Experimentelle Methodik 61
7. Kunststoffe und Kautschuk 62
8. Textilien und Faserstoffe 63
14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe 64
18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel . 64

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

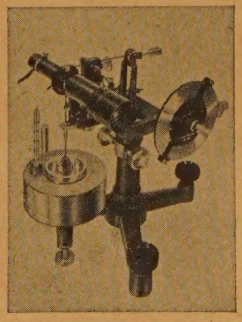
Fondé en 1882 par
W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff,
E. Mulder et A. C. Oudemans.

Herausgegeben von der Königl. Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Königl. Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, den Haag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im August und September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij 1e Wetelingplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Bureau der Redaktion: Lange Voorhout 5, den Haag



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

An die Bezieher der Kolloid-Zeitschrift!

Die ständige Zunahme wissenschaftlicher Forschung führt zu einem derartigen Anwachsen wissenschaftlicher Arbeiten, daß das Manuskriptmaterial für den Original- und Referateteil der Kolloid-Zeitschrift bei dem bisherigen Umfang nicht mehr aufgenommen werden kann. Vor allem sollte das bisherige Prinzip kurzer Publikationsfristen erhalten bleiben, abgesehen von dem gleichzeitigen Ziel eines weiteren systematischen Ausbaus der Zeitschrift. Um also allen Wünschen der Autoren wie der Bezieher nach ***aktueller*** *Berichterstattung gerecht zu werden, ist eine Erweiterung des Umfanges um einen Band pro Jahr unumgänglich.*

Ab Band 150 (d.h. ab 1. Januar 1957) *soll deshalb die* ***Kolloid-Zeitschrift jährlich in 6 Bänden*** *statt wie bisher in 5 erscheinen. Um eine gleichmäßige Verteilung des Inhalts zu erreichen, soll der* ***Umfang des Einzelheftes*** *von bisher 4 auf* ***6 Druckbogen*** *(= 96 Seiten) erhöht werden. Dabei werden künftig je* ***2 Hefte zu einem Band*** *zusammengefaßt, so daß also der* ***Umfang pro Band unverändert*** *bleibt. Durch diese Neuordnung verteilen sich die 6 Bände der Zeitschrift künftig wieder gleichmäßig auf die 12 Monate des Jahres. Die* ***effektive Umfangserweiterung*** *beträgt also* ***12 Druckbogen pro Jahr*** *(damit erreicht die Zeitschrift einen Gesamtumfang von 1152 Seiten statt bisher 960 Seiten pro Jahr).* ***Register und Einbanddecken*** *werden künftig* ***für je 3 Bände*** *hergestellt, wodurch das* ***Einbinden rationeller und billiger*** *gestaltet werden kann.*

Der ***Abonnementspreis*** *beträgt weiter* ***unverändert DM 24,— pro Band*** *zuzüglich Porto, der* ***Preis für die Einbanddecken*** *wie bisher je DM 3,50.*

HERAUSGEBER UND VERLAG DER KOLLOID-ZEITSCHRIFT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 149 Oktober 1956 Heft 1

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an gequollenen Membranfiltern

Von Gerhard Kanig und Anna Maria D'Ans

Mit 6 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 31. März 1956)

In letzter Zeit ist eine Anzahl von elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Membranfiltern veröffentlicht worden (1—8), (18), (19), die interessante Feinheiten der Struktur dieser Filter darlegen.

Hauptsächlich wurden sogenannte Trockenmembranfilter der Membranfilter-Gesellschaft, Sartorius-Werke Göttingen, untersucht und von diesen elektronenmikroskopische Aufnahmen sowohl von Mikrotomschnitten als auch von verschieden durchgeführten Abdrücken wiedergegeben.

Die genannte Gesellschaft liefert auch sog. Cella- und Ultracella-Filter, die aus regenerierter Zellulose bestehen und die bis zu besonders kleinen Porenweiten hergestellt werden können.

Diese haben außer zur Abtrennung von Viren, Eiweißstoffen und Kolloiden aller Art auch bei osmotischen Untersuchungen von makromolekularen Substanzen Anwendung gefunden. Die Filter müssen ständig in Wasser oder in anderen Lösungsmitteln in gequollenem Zustand aufbewahrt werden, da sie sonst schrumpfen und unbrauchbar werden. Von Interesse ist daher auch nur ihre Struktur im gequollenen Zustand.

Man hielt es bisher nicht für möglich, diese Filter in gequollenem Zustand elektronenmikroskopisch abbilden zu können (8).

Die Aufgabe war, einen Weg zu finden, die Filter so zu präparieren, daß der Quellzustand fixiert und eine elektronenmikroskopische Betrachtung ermöglicht wird. Inzwischen ist eine Arbeit von H. Spandau und U. E. Zapp (9) erschienen, nach der diese das Problem so zu lösen versuchten, daß sie im gequollenen Filter einen Niederschlag von Calciumoxalat erzeugten, der die Poren und Hohlräume mehr oder weniger stark ausfüllt. Mikrotomschnitte dieser Präparate wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Calciumoxalats unter der Einwirkung der Elektronenstrahlen konnten jedoch keine eindeutigen Aussagen über die Hohlraumquerschnitte gemacht werden.

Der gequollene Zustand der Filter läßt sich, wie wir fanden, am besten dadurch fixieren, daß man die Filter in polymerisierbaren Flüssigkeiten quellen läßt, wie z. B. in Methacrylsäuremethylester (MAM) oder Styrol, und dann die Polymerisation herbeiführt. Die Filter sind dann in einem festen und glasklaren Körper eingebettet.

B. Newman, E. Borysko und M. Swerdlow (10) haben diese Einbettungsmethode zur Herstellung von Mikrotomschnitten biologischer Objekte erstmalig beschrieben; sie ist seitdem viel angewandt worden. P. Kassenbeck (11) hat sie ebenfalls benutzt, um Querschnitte von Fasern nach dem Polystyrol-Abdruckverfahren untersuchen zu können.

Herstellung der Präparate

Zur Untersuchung gelangten Cella-Filter mit den Durchlässigkeitsstufen „grob", „mittel" und „fein" und Ultracella-Filter mit den Stufen „grob", „fein" und „allerfeinst".

Diese unter Alkohol aufbewahrten Filter wurden zunächst in MAM gelegt, in welchem 0,2% Benzoylperoxyd als Polymerisationskatalysator aufgelöst waren. Der Alkohol wird in den Filtern langsam vom MAM verdrängt. Im Laufe einer Woche wurde die MAM-Lösung mehrmals erneuert, um den Alkohol restlos zu entfernen. Die im MAM gequollenen Filter wurden in schmale Streifen geschnitten, die in etwa 1 cm weite Glasröhrchen gerade hineingingen. Die Röhrchen wurden mit MAM-Lösung so weit gefüllt, daß die Streifen ganz eintauchten. Nach dem Zuschmelzen wurden die Röhrchen 24 Stunden bei 60° C gehalten, um das MAM zu polymerisieren. Dadurch werden die durch den Quellvorgang aufgeweiteten Hohlräume und Poren fixiert. Zerschlägt man dann die Glasröhrchen, so hat man feste und durchsichtige Stangen aus Polymethacrylsäuremethylester (PMAM) in der Hand, in der die Filterstreifen, vollständig vom PMAM durchdrungen, eingebettet sind. Um Abdrücke für die elektronenmikroskopische Untersuchung ausführen zu können, wurden die Stangen quer gebrochen. Die Bruchfläche zeigt die Querschnitte der eingebetteten Filterstreifen. Eine Veränderung der Struktur des Filters wird durch das Brechen nicht verursacht. Die Volumenverminderung beim Polymerisationsprozeß kann für eine größenordnungsmäßige Bestimmung der Strukturelemente vernachlässigt werden.

Nach dem geschilderten Verfahren ist es gelungen, von gequollenen Membranfiltern die Hohlräume und Poren elektronenmikroskopisch abzubilden und auszumessen.

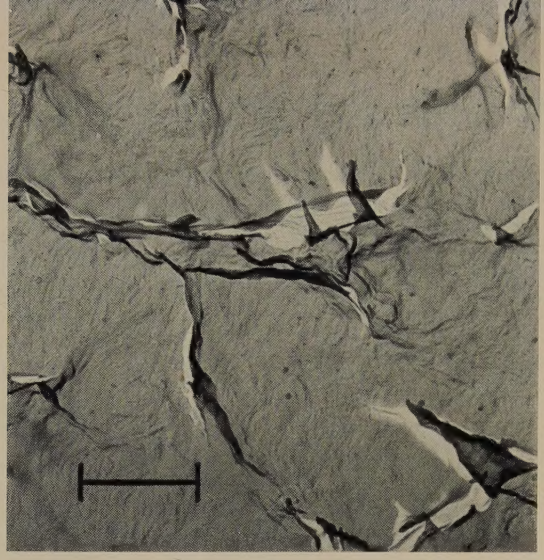


Abb. 1B
Anlösemittel Aceton

Cella-Filter „grob", Abdruck, Einbettungsmittel PMAM

Abb. 1A
Anlösemittel Essigsäureanhydrid

Der in den Abbildungen eingezeichnete Strich entspricht 1 μ

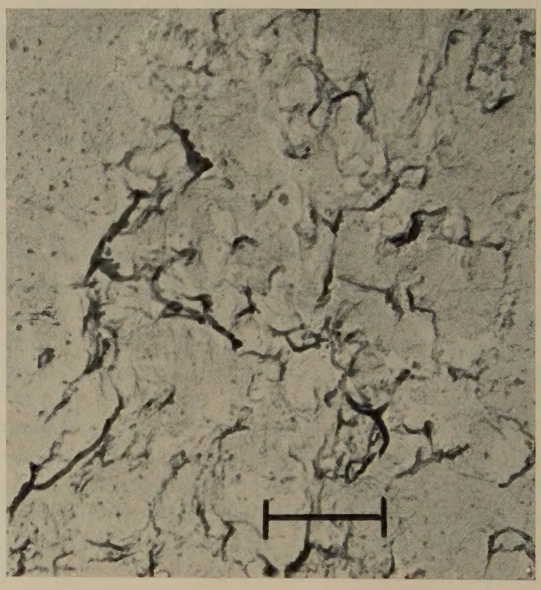


Abb. 2. Cella-Filter „mittel", Abdruck, Einbettungsmittel PMAM, Anlösemittel Aceton

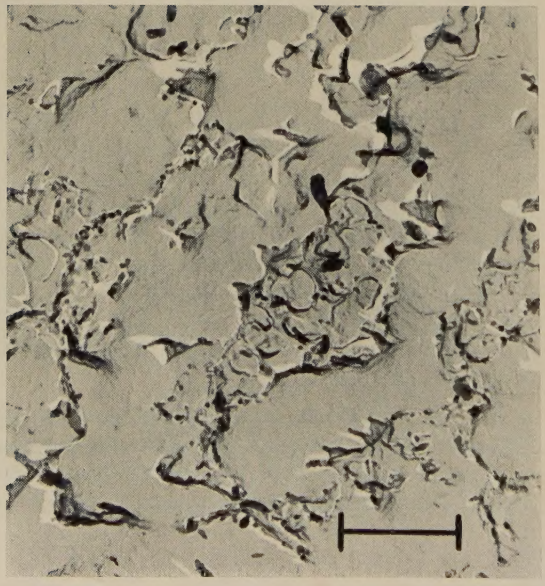
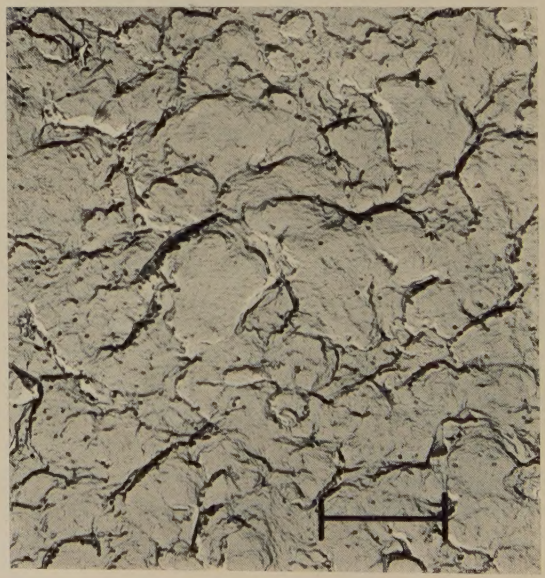


Abb. 3B
Einbettungsmittel Polystyrol



Cella-Filter „fein", Abdruck, Anlösemittel Aceton

Abb. 3A
Einbettungsmittel PMAM

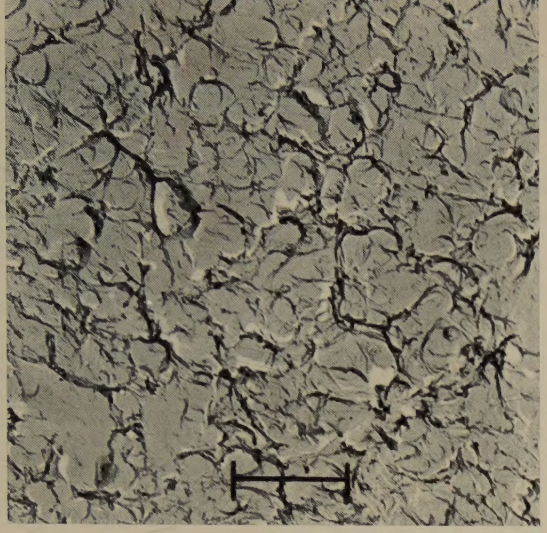


Abb. 4. Ultracella-Filter „grob", Abdruck, Einbettungsmittel PMAM, Anlösemittel Aceton

In Abb. 2 und 6 A
sieht man die Grenze zwischen
Filteroberfläche und Einbettungsmittel

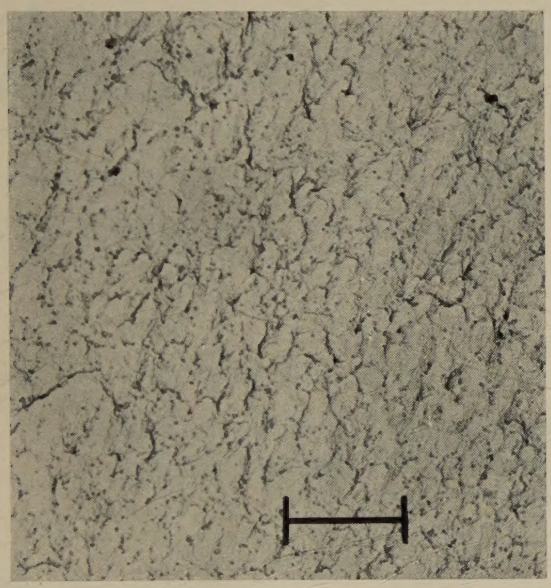


Abb. 5 A

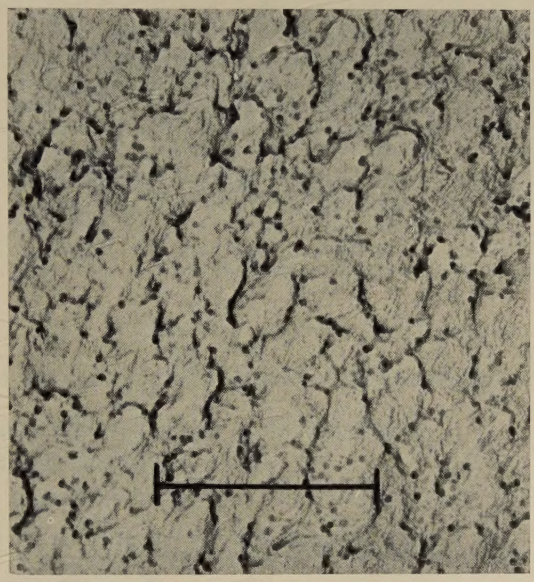


Abb. 5 B

Ultracella-Filter „fein", Abdruck, Einbettungsmittel PMAM, Anlösemittel Aceton

Abb. 6 A

Abb. 6 B

Ultracella-Filter „allerfeinst", Abdruck, Einbettungsmittel PMAM, Anlösemittel Aceton

Wir danken Herrn Professor Dr. E. Ruska und Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter für die Unterstützung und das große Interesse, das sie der Arbeit entgegenbrachten. Fräulein G. Tochtermann danken wir für die saubere elektronenmikroskopische Präparation.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie der gequollene Zustand von Membranfiltern durch Quellen derselben in polymerisierbaren Flüssigkeiten und anschließendes Polymerisieren fixiert und elektronenmikroskopisch durch Abdruck abgebildet werden kann.

Es wurden Cella-Filter „grob", „mittel" und „fein" und Ultracella-Filter „grob", „fein" und „allerfeinst" untersucht. Dabei zeigt sich, daß auch diese Naßfilter ein Hohlraumsystem darstellen, wie es von anderen Autoren bei Trockenfiltern gefunden wurde.

Die von der Herstellerfirma angegebenen Porendurchmesser (aus Durchlaufzeiten errechnet) stimmen bei den gröberen Filtern mit den Werten, die aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen gefunden wurden, ungefähr überein. Bei Ultracella-Filter „fein" und „allerfeinst" sind dagegen die Porendurchmesser in den Aufnahmen weitaus größer als die errechneten.

Eine Betrachtung über die Funktion der Ultracella-Filter als semipermeable Membran für osmotische Messungen schließt die Arbeit ab.

Schrifttum

1) Hansmann, G. und H. Pietsch, Naturwiss. **36**, 250 (1949).
2) Helmcke, J.-G., Zbl. Bakt. I Orig., **159**, 308 (1953).
3) Helmcke, J.-G., Optik **10**, 147 (1953).
4) Helmcke, J.-G., Kolloid-Z. **135**, 29 (1954).
5) Helmcke, J.-G., Kolloid-Z. **135**, 101 (1954).
6) Helmcke, J.-G., Kolloid-Z. **135**, 106 (1954).
7) Maier, K. H. und H. Beutelspacher, Naturwiss. **40**, 605 (1953).
8) Maier, K. H. und H. Beutelspacher, Kolloid-Z. **135**, 10 (1954).
9) Spandau, H. und U. E. Zapp, Kolloid-Z. **137**, 29 (1954).
10) Newman, B., E. Borysko und M. Swerdlow, Science **110**, 66 (1949).
11) Kassenbeck, P., Z. wiss. Mikroskopie **62**, 200 (1955).
12) Erbe, F., Kolloid-Z. **63**, 277 (1933).
13) Grabar, P. und J. Nikitine, J. Chim. Phys. **33**, 50 (1936).
14) Kuhn, W., Z. Elektrochem. **55**, 213 (1951).
15) Bjerum, N. und E. Manegold, Kolloid-Z. **43**, 5 (1927).
16) Schulz, G. V. und G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. **56**, 545 (1952).
17) Schulz, G. V. und G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. **56**, 904 (1952).
18) Goetz, A., Amer. J. Publ. Health **43**, 151 (1953).
19) Thiele, H. und G. Andersen, Z. Naturforschg. **10b**, 677 (1955).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen

Untersuchung der Sekundärstruktur von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen

I. Über zwei aufeinander liegende Hauptdeckschichten

Von Th. Skulikidis, S. Karalis und P. Mentojiannis

Mit 12 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 12. März 1956)

Einführung

Es ist bekannt, daß bei der anodischen Oxydation von Aluminium sich γ-Al_2O_3 bildet, das leicht organische Farbstoffe aufnimmt.

In einer Dicke, die nicht größer als 500 Å ist, bildet sich eine kompakte Schicht, die als Grundschicht bezeichnet wird und unfärbbar ist. Die Anwesenheit dieser Schicht wurde von S. Setoh und A. Miyata (1) festgestellt und von K. Huber und A. Gangler (2, 3) durch Farbstoffaufnahme und elektronenmikroskopische Versuche bestätigt. Über dieser Schicht bildet sich eine poröse Schicht, die als Hauptschicht bezeichnet wird. Viele Forscher haben ihre poröse Form festgestellt, insbesondere aber K. Huber (2, 3), der mit elektronenmikroskopischen und Doppelbrechungs-Versuchen festgestellt hat, daß die Poren parallel miteinander und senkrecht zur Oberfläche des Metalls sind und daß die Porosität zunimmt, wenn die Dicke von der Schicht zunimmt. Baumann (4) hat festgestellt, daß bei einer bestimmten Dicke der Schicht der Durchmesser der Poren 0,1 μ, ihr Abstand 0,5 μ und ihre Anzahl $4/\mu^2$ beträgt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwesenheit von zwei aufeinanderliegenden Hauptdeckschichten mit verschiedenen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Anfärbbarkeit durch Farbstoffaufnahmen untersucht.

Als Anzeichen für das Vorhandensein von zwei verschiedenen Teilen der Hauptschicht, die sich in einem schwefelsauren Bad gebildet hat, kann man die Ergebnisse der Untersuchungen von Treadwell und Liechti (5) und von Jenny und Wernick (6, 7) betrachten, wonach die Zunahme der Schichtdicke des Oxyds oberhalb einer bestimmten

Schichtdicke nicht mehr normal weitergeht. Die Größe dieser Schichtdicke wurde nicht festgestellt.

Messungen

Alle Messungen wurden mit reinem Aluminium von 99,98% in Form von Blechen von 0,8 mm Stärke angestellt. Die Oxydation wurde in einem Bad von 15%iger Schwefelsäure vorgenommen. Die Temperatur der Oxydation war 30° C und die Temperatur der Färbung ebenfalls 30° C. Als Farbstoff wurde „Oroxanal RL" (CIBA) in der Konzentration von 0,35‰ benutzt. Die Wahl dieses Farbstoffes war erforderlich, weil er eine große Stabilität in bezug auf zeitliche Veränderungen (d. h. eine äußerst langsame selbsttätige Ausfällung) aufweist und auch nicht durch den Färbevorgang zum Ausfällen veranlaßt wird, wie das bei anderen untersuchten Farbstoffen beobachtet werden mußte.

Die Proben wurden vor der Oxydation (in einer Richtung) in Streifen von 5 mm geschnitten (Abb. 1a), so daß man sie nach der Oxydation in das Rohr (Abb. 1b) des „Universalphotometers" der Gesellschaft Robert Riele einführen konnte.

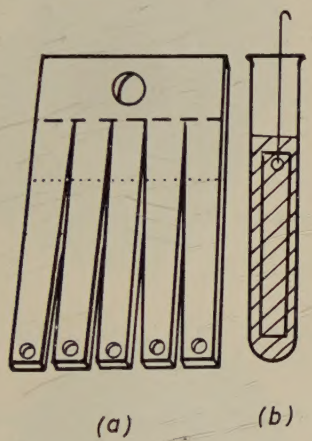


Abb. 1. Form der Proben

Das Einschneiden der Proben vor der Oxydation war deshalb notwendig, weil, wie man schon theoretisch voraussehen konnte und nun auch experimentell fand, daß die durch das Einschneiden eintretende mechanische Deformation des Oxyds an den Schnittflächen eine energetische Anregung hervorbringt (infolge struktureller Fehlordnung), die dann eine stärkere Sorption von Farbstoff bedingt. Aus diesem Grunde wurden auch die Löcher zum Aufhängen der Proben (Abb. 1a) vor der Oxydation eingebohrt.

Die Proben wurden entfettet und dann zur anodischen Oxydation gebracht. (Bei allen Messungen war die Oxydationsspannung 18 V.) Nach einer bestimmten Oxydationszeit wurde die adsorbierte Schwefelsäure neutralisiert, ferner wurden die Teilproben in Höhe der unterbrochenen Linie der Abb. 1a, die sich oberhalb der punktierten Linie befindet, abgeschnitten (die Oxydation ging bis zu der punktierten Linie). Dann wurde eine der Teilproben an einem dünnen Draht 2 min lang in das Reagenzrohr des Photometers eingehängt, welches 1 cm³ der 0,35‰ Oroxanal RL Lösung enthielt. Vor und nach der Färbung wurden Ablesungen des Ausschlags des Instrumentes vorgenommen. Aus dem Unterschied der Ausschläge fand man die sorbierte Menge des Farbstoffes, die dann in Prozent der in 1 cm³ der Lösung enthaltenen Menge ausgedrückt wurde. Die Umwandlung der Anzeigen des Instrumentes in Farbstoffmengen wurde durch Interpolation auf einer Eichkurve mit Lösungen bekannten Gehaltes durchgeführt. Dasselbe wurde auch bei den übrigen Teilproben wiederholt, die von derselben Gesamtprobe stammen, und so wurden die Werte reproduziert. Mit Hilfe dieser Technik wurden die folgenden Diagramme erhalten (Abb. 2—5).

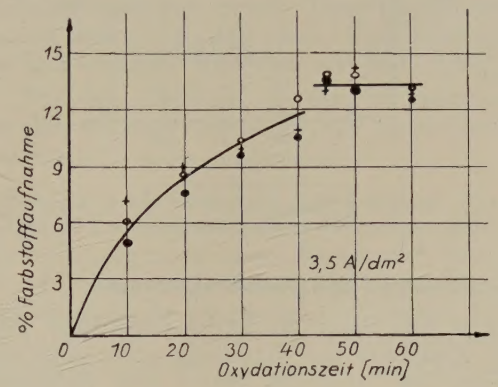


Abb. 2 Prozent Farbstoffaufnahme bei verschiedenen Oxydationszeiten (Oxydationsstromdichte 3,5 A/dm²)

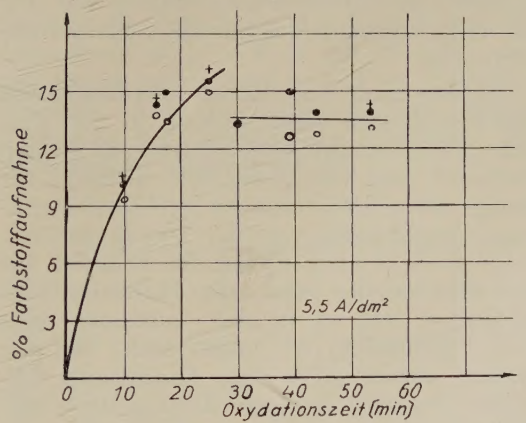


Abb. 3. Prozent Farbstoffaufnahme bei verschiedenen Oxydationszeiten (Oxydationsstromdichte 5,5 A/dm²)

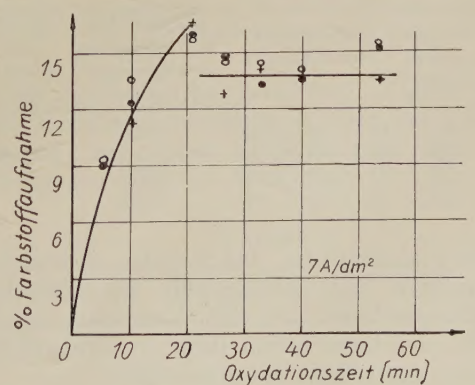


Abb. 4. Prozent Farbstoffaufnahme bei verschiedenen Oxydationszeiten (Oxydationsstromdichte 7,0 A/dm²)

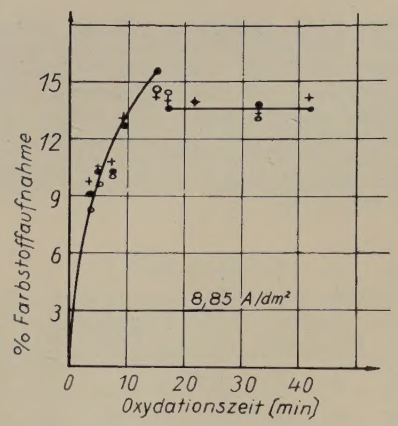


Abb. 5. Prozent Farbstoffaufnahme bei verschiedenen Oxydationszeiten (Oxydationsstromdichte 8,85 A/dm²)

Bemerkungen und Schlußfolgerungen

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß mit Zunahme der Oxydationszeit auch die Menge des innerhalb von 2 min Färbezeit aufgenommenen Farbstoffes zunimmt. Dies bestätigt den Befund von K. Huber (2), wonach das relative Porenvolumen von 4% bis 16% zunimmt, wenn die Schichtdicke zunimmt.

Jenseits einer bestimmten Oxydationszeit beobachtet man einen Sprung in der Aufnahmefähigkeit des Aluminiumoxyds für den Farbstoff, und von dieser Zeit an bleibt die Menge des aufgenommenen Farbstoffes konstant, unabhängig von der Oxydationszeit. Wenn man in allen Fällen das Produkt aus der Stromdichte und der Oxydationszeit bildet, so wie es in der untenstehenden Tab. 1 geschehen ist, findet man, daß der Sprung immer nach dem Durchgang derselben Elektrizitätsmenge (in Coul/dm²) auftritt.

Tabelle 1

Nr. der Abb.	Stromdichte (A/dm²)	Zeitpunkt des Sprunges (sec)	Stromdichte mal Zeitpunkt des Sprunges (Coul/dm²)	Mittelwert (Coul/dm²)
2	3,5	41 ×60 = 2460	8610	
3	5,5	25,5 ×60 = 1530	8415	8580
4	7,0	21 ×60 = 1260	8800	
5	8,85	16 ×60 = 960	8495	

Dies bedeutet nun, daß jenseits einer stets bestimmten und konstanten Schichtdicke der Hauptschicht sich eine Aluminiumoxydschicht mit hinsichtlich ihrer Anfärbbarkeit andersartigen Eigenschaften bildet.

Röntgenuntersuchungen der beiden Schichten nach dem Rückstrahlverfahren haben gezeigt, daß die beiden Schichten kristallographisch identisch sind, und deshalb wurden sie x_1-Al_2O_3 (die Schicht in der Nähe des Metalles) und x_2-Al_2O_3 (die von dem Metall weiter entfernte Schicht) genannt. Sie unterscheiden sich offenbar nur hinsichtlich ihrer Sekundärstruktur. Ein Hinweis für den verschiedenartigen Bau der beiden Schichten ist auch ihre äußere Erscheinung: unterhalb des Sprunges ist das Oxyd durchsichtig und grau, nach dem Sprunge aber undurchsichtig und weißlich. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich auch im metallographischen Mikroskop (siehe Abb. 6—8).

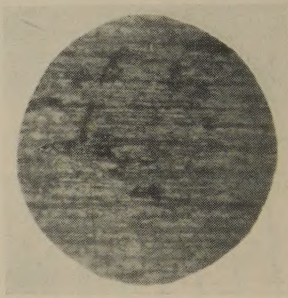


Abb. 6. Oberfläche des Aluminiums (Vergrößerung 400fach)

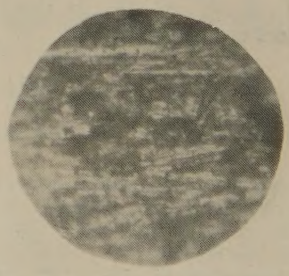


Abb. 7. x_1-Al_2O_3 (Vergrößerung 400fach)

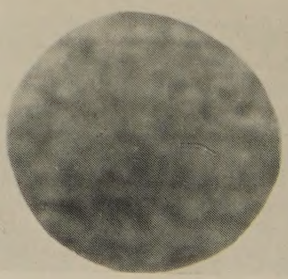


Abb. 8. x_2-Al_2O_3 (Vergrößerung 400fach)

Im Querschnitt zeigt sich deutlich eine Grenzlinie zwischen den beiden Schichten (Abb. 9—10).

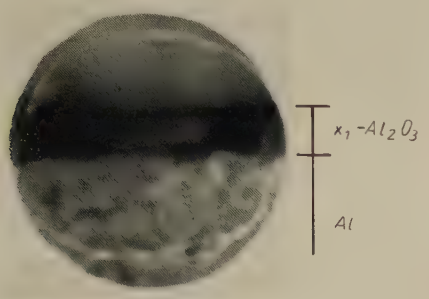


Abb. 9. x_1-Al_2O_3 auf Aluminium (Querschnitt. Vergrößerung 600fach)

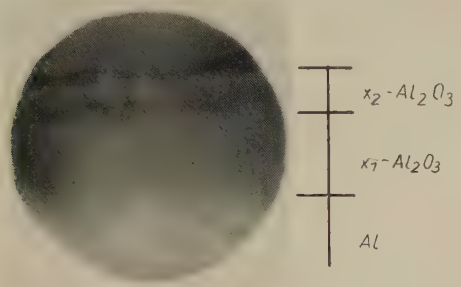


Abb. 10. x_2-Al_2O_3 auf x_1-Al_2O_3 (Querschnitt. Vergrößerung 600fach)

Interessant ist auch noch Abb. 11, die oberhalb des Sprunges und nach 2 min Anfärbung aufgenommen worden ist. Die Oberfläche des x_2-Al_2O_3 zeigt sich intensiv gefärbt. Leicht angefärbt ist auch der übrige Teil des x_2-Al_2O_3, während das x_1-Al_2O_3 ungefärbt ist. In Gegenwart von x_2-Al_2O_3 wird also das x_1-Al_2O_3 nicht angefärbt. So erklärt sich auch die Form der Kurve jenseits des Sprungpunktes. Die intensive oberflächliche Anfärbung des x_2-Al_2O_3 erklärt in allen Diagrammen (außer Abb. 2) auch die Erscheinung, daß die Farbe des x_2-Al_2O_3 intensiver ist als die des x_1-Al_2O_3 kurz vor dem Sprung, obgleich es mit einer geringeren Menge von Farbstoff gefärbt wird. Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß das x_2-Al_2O_3 kompakter und weniger porös ist als das x_1-Al_2O_3.

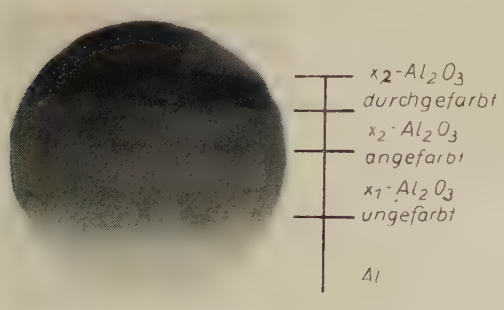


Abb. 11. Gefärbtes x_2-Al_2O_3. Die Oberfläche des x_2-Al_2O_3 ist durchgefärbt. Der übrige Teil des x_2-Al_2O_3 ist leicht angefärbt. x_1-Al_2O_3 ist ungefärbt. (Querschnitt. Vergrößerung 800fach)

Für den Abschnitt in den Diagrammen vor den Sprungpunkten gilt die parabolische Gleichung:

$$\boxed{x^2 = K' \cdot t_{\text{Oxydation}}},$$

wo x % aufgenommenen Farbstoffes bedeutet, K' ist die Geschwindigkeitskonstante und $t_{\text{Oxydation}}$ die Oxydationszeit (siehe Abb. 2—5, wo die Punkte die experimentellen Messungen und die Kurven die obige Parabel darstellen).

Die Gültigkeit dieser Gleichung konnte aus der Tatsache vorausgesehen werden, daß für die Oxydation des Aluminiums die Anlaufparabel $y^2 = K \cdot t$ gilt (8—12), und daß ferner gelten muß $y = A \cdot x$. Letzteres bedeutet, daß die aufgenommene Menge Farbstoff bei konstanter Färbezeit der Schichtdicke proportional ist.

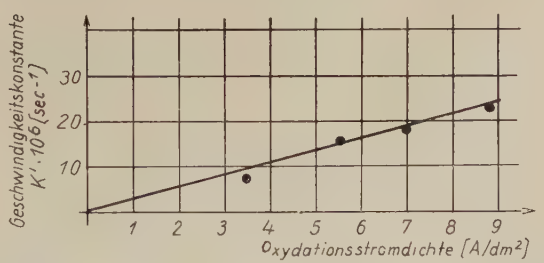


Abb. 12. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Oxydationsstromdichte

In der untenstehenden Tab. 2 sieht man die Beziehung zwischen K' und der Stromdichte. Aus dieser Tabelle läßt sich das Diagramm Abb. 12 entwickeln.

Tabelle 2

Stromdichte (A/dm²)	$K' \cdot 10^6$ (sec^{-1})
3,5	7,2
5,5	14,5
7,0	18,3
8,85	22,3

Aus dem Diagramm sieht man, daß K' der Stromdichte proportional ist:

$$\boxed{K' = B \cdot \text{Stromdichte}}$$

wo: $B = 2{,}45 \cdot 10^{-6}$ dm²/Coul.

Nach dem Sprung ist die von dem x_2-Al_2O_3 aufgenommene Farbstoffmenge unabhängig von der Oxydationszeit und von der Stromdichte, was daraus erkenntlich ist, daß die geraden Linien des x_2-Al_2O_3 sich für alle bei verschiedenen Stromdichten gebildeten Diagramme in derselben Höhe befinden.

Zusammenfassung

Bei der anodischen Oxydation von Aluminium in schwefelsaurem Bad bildet sich nach der kompakten nicht anfärbbaren Grundschicht das x_1-Al_2O_3, das sich in der Zone der sogenannten Hauptschicht befindet und porös ist. Nach Durchgang von mehr als 8580 Coul/dm² beginnt die Bildung des x_2-Al_2O_3, welches zum ersten Mal in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen wurde. x_2-Al_2O_3 befindet sich auch in der Zone der Hauptschicht, es ist kompakt und kristallographisch identisch mit dem x_1-Al_2O_3 (beide bestehen aus γ-Al_2O_3 und können deshalb auch als γ_1-Al_2O_3 und γ_2-Al_2O_3 bezeichnet werden).

Für das x_1-Al_2O_3 gilt hinsichtlich der Prozente aus der Lösung aufgenommenen Farbstoffmenge nach 2 min Färbezeit und hinsichtlich der Oxydationszeit die Beziehung: $x^2 = K' \cdot t_{\text{Oxydation}}$. Die Geschwindigkeitskonstante ist der Stromdichte proportional. (Einzelheiten hinsichtlich der Färbegeschwindigkeit werden in der zweiten Mitteilung der vorliegenden Reihe mitgeteilt werden.)

Für x_2-Al_2O_3 ist die nach 2 min aufgenommene Farbstoffmenge unabhängig von der Oxydationszeit und der Oxydationsstromdichte.

In Gegenwart von x_2-Al_2O_3 wird x_1-Al_2O_3 nicht angefärbt.

Schrifttum

1) Setoh, S. and A. Miyata, Rep. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **5**, 727 (1926).
2) Huber, K., J. Coll. Sci. **3**, 197 (1948).
3) Gangler, A., Über anodische Deckschichten auf Aluminium, Diss. (Basel 1948).
4) Baumann, W., Z. Phys. **3**, 708 (1938).
5) Treadwell, W. und F. Liechti, Diss. T. H. (Zürich 1947).
6) Jenny, A., Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (Dresden und Leipzig 1938).
7) Wernik, S., Met. Ind. **45**, 63 (1934).
8) Wagner, C., Z. phys. Chem. **21**, 25 (1933).
9) Wagner, C., Z. phys. Chem. **32**, 447 (1936).
10) Mott, N., Trans. Farad. Soc. **35**, 1175 (1939).
11) Cabrera, N. and N. Mott, Rep. Prog. Phys. **12**, 163 (1949).
12) Skulikidis, Th., Chemische und elektrochemische Behandlungen von Aluminium-Oberflächen, Diss. T. H. (Athen 1950).

Aus dem photochemischen Forschungslaboratorium Vác (Ungarn)

Über die Reaktion von photographischen Farbkomponenten in Gelatinelösungen

Von F. Evva und I. Berty

Mit 9 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 12. Dezember 1955)

I. Einleitung

Es ist eine allgemein bekannte Erscheinung in der Technik der Farbenphotographie, daß die Zugabe der Farbkomponenten die Viskosität der Emulsionen wesentlich beeinflußt. Diese Erscheinung wurde wissenschaftlich bisher nur von Derjagin und seinen Mitarbeitern (1) untersucht. Sie prüften diese Erscheinung in 4 bis 10prozentigen wässerigen Gelatinelösungen. Sie haben gefunden, daß die Viskosität der Gelatinelösungen mit steigender Menge der Farbkomponenten (in besonderen Fällen mehr als tausendfach) zunimmt, aber bald nach dem Erreichen eines Maximums sinkt.

Derjagin und Mitarbeiter setzten mit Hilfe einer exponentiellen und der Simhaschen Gleichung voraus, daß die Farbkomponentenmoleküle an die Gelatinekette adsorbiert werden und eine Entknäuelung derselben verursachen.

Dieser Auffassung stehen schwerwiegende Einwände entgegen, schon aus theoretischen Gründen: 1. In 4 bis 10prozentigen wässerigen Gelatinelösungen, besonders für die relativ niedrigen Temperaturen (35° C), welche Derjagin und Mitarbeiter angewandt haben, ist die Gelatine stark assoziiert. Ursache der Viskositätserhöhung in solchen Lösungen ist also – schon wegen sterischen Hinderungen – eher die Zunahme des Assoziationsgrades als die Entknäuelung der Gelatinemizellen anzunehmen. 2. Die zwischen den langen Kohlenwasserstoffketten der Farbkomponenten auftretenden van der Waalsschen Anziehungskräfte verursachen in einem bestimmten Konzentrationsbereich viel eher eine Kontraktion des Gebildes als eine Ausdehnung (Quellung) desselben. Solche Erscheinungen wurden von Strauss und Gershfeld (2) an einem ähnlichen System (Polyvinylpyridin quaternisiert mit Dodecyl- bzw. Äthylbro-

mid) beobachtet. 3. Die Rechnungen von Derjagin beschränken sich nur auf den ansteigenden Ast der Viskositätskurven.

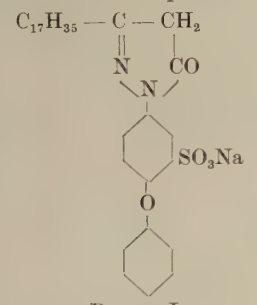
In Wirklichkeit haben wir es, wie aus folgenden experimentellen Ergebnissen ersichtlich ist, mit einem komplizierten Assoziationsvorgang zu tun, nach welchem die Viskositätskonzentrations-Beziehung als die Superposition von entgegengesetzten Vorgängen aufzufassen ist.

II. Experimentelles

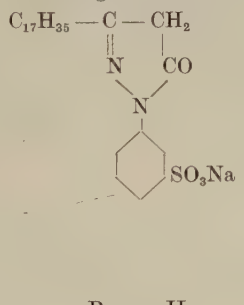
Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Höppler-Rheoviskometer und mit dem dazu gehörenden Ultrathermostaten durchgeführt. Zu allen Messungen benutzten wir das Proberohr 0,01.

Um den Einfluß der Eigenassoziation der Gelatine möglichst zu beschränken, führten wir die Messungen bei höherer Temperatur (40° C) und bei niedrigerer Gelatinekonzentration (1–3 g/100 ml) als Derjagin durch. Die Viskosität wurde vorwiegend bei einer Schubspannung von 20 g/cm² gemessen. Die Variation der Schubspannung veränderte die charakteristische Gestalt der Kurven nicht, sondern ergab einander nahezu parallel verlaufende Kurvenscharen. Es genügte also, die Messungen bei diesem Standardwert durchzuführen mit Ausnahme jener Versuche, bei denen die Strukturviskosität geprüft wurde.

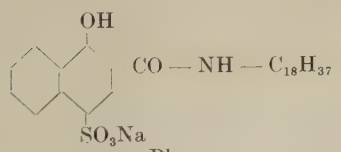
Zu den Messungen verwendeten wir isoelektrische, aschenfreie Rousselot-Gelatine für wissenschaftliche Zwecke. Die chemischen Konstitutionen der angewandten Farbkomponenten waren folgende:



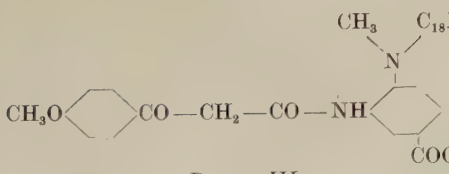
Purpur I.



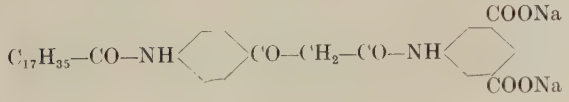
Purpur II.



Blau



Purpur III.



Gelb

Die Gelatine wurde vor dem Lösen mindestens eine Stunde lang gequollen. Danach wurden 2,5 oder 5 ml 4- bzw. 2prozentige Boraxlösung (0,4 g Borax/100 ml) zur Einstellung des p_H-Wertes auf 9 zugefügt. Endlich wurden die Farbkomponenten in 3- bzw. 5prozentigen Lösungen zugegeben, deren p_H-Wert auf 9–10 mit n/1-Natronlauge eingestellt wurde. Bei Experimenten in alkoholischen Medien wurde der Alkohol entweder vor der Farbkomponentenlösung zugefügt oder diese Lösung selbst in einer entsprechenden Mischung von Wasser-Alkohol zubereitet. Das Gesamtvolum einer Versuchslösung betrug 25 ml.

III. Untersuchungsergebnisse und ihre Diskussion

Aus Abb. 1 ist die Wirkung von verschiedenen Farbkomponenten auf die Viskosität von 2prozentigen Gelatinelösungen ersichtlich. Auf der Ordinate ist die Viskosität in cP, auf der Abszisse die zugefügte Menge der Farbkomponente, auf die Gelatine bezogen, dargestellt. Man stellt fest, daß die Viskosität der Lösungen stark von der chemischen Konstitution der einzelnen Farbkomponenten abhängt; in qualitativer Hinsicht zeigen die Kurven jedoch ein ähnliches Bild.

Die Viskosität steigt schon bei verhältnismäßig niedriger Farbkomponentenkonzen-

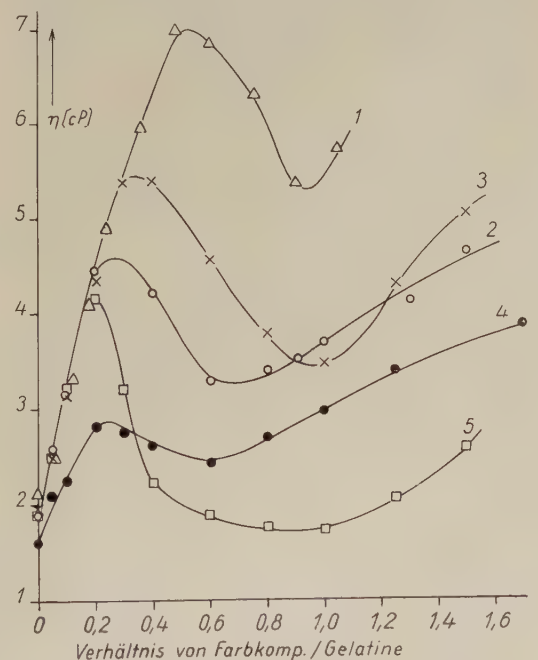


Abb. 1. Viskositätskurven bei verschiedenen Verhältnissen von Farbkomponente zu Gelatine. Gelatinekonzentration: 2 g/100 ml.

1. Gelb	$p_H = 9{,}35 \pm 0{,}07$
2. Purpur I	$p_H = 8{,}9 \pm 0{,}1$
3. Purpur II	$p_H = 9{,}06 \pm 0{,}38$
4. Purpur III	$p_H = 8{,}45 \pm 0{,}07$
5. Blau	$p_H = 8{,}9 \pm 0{,}2$

tration steil an und sinkt nach dem Erreichen eines Maximums auf ein Minimum, auf das ein neuer Anstieg folgt. Die Kurven sind also keine einfachen Maximumkurven, wie die Versuchsdaten von Derjagin zeigen, denn der Wert der Viskosität kann nach dem Minimum den Wert der Maximumstelle übertreffen, wie das z. B. die Farbkomponenten Purpur I und III schon in dem untersuchten Meßbereich zeigen. Wir haben es also mit einer Maximum-Minimumkurve zu tun, die darauf hinweist, daß der beobachtete Effekt ein Ergebnis von einander entgegengesetzten Wirkungen ist.

Der primäre Vorgang ist sicher die Adsorption der Farbkomponenten an die Gelatine. Diese kann entweder salzartig oder mit Wasserstoffbrücken oder mit Hilfe beider erwähnter Bindungsarten geschehen. In dieser Hinsicht sind die Pyrazolonderivate besonders wirkungsvoll. Die auf diese Weise entstehenden Gebilde sind also eigentlich nichts anderes als hydrophile Polymerenketten (bzw. ihre Assoziate), welche lange, hydrophobe Seitenketten enthalten. Diese Systeme sind in kolloidchemischer Hinsicht sehr ähnlich jenen Polymeren, welche Strauss und Gershfeld (2) durch die Quaternisierung von Polyvinylpyridin mit Dodecyl- bzw. Äthylbromid hergestellt haben und die von den erwähnten Autoren „Polyseifen" (polysoap) genannt wurden. Wenn wir die schematische Darstellung beider Systeme betrachten (Abb. 2a u. 2b), dann kann man leicht feststellen, daß es zwischen beiden Systemen weitgehende, kolloidchemische Parallelen gibt. Der Unterschied ist nur der, daß die Seifenmoleküle (in kolloidchemischer Hinsicht sind die photographischen Farbbildner als Seifen anzufassen) im einen Falle mit Hauptvalenzkräften, im anderen Falle mit Nebenvalenz-(Adsorptions-)kräften an die Polymerenkette gebunden sind. Wir können also solche Gelatinemoleküle als „Adsorptionspolyseife" ansehen und ihr Verhalten in wässerigen Lösungen beschrieben werden, wie das Strauss und Gershfeld für den erwähnten Polyelektrolyten durchgeführt haben.

Nach diesen Darlegungen wirken besonders starke van der Waalssche Anziehungskräfte zwischen den langen Kohlenwasserstoffseitenketten dieser Moleküle in wässerigen Lösungen. Diese Kräfte ziehen einerseits die polymeren Ketten ein und desselben Moleküls zusammen, anderseits bewirken sie eine Assoziation, wenn sie zu verschiedenen Makromolekeln gehören. Mit dieser Vorstellung können wir die Wirkung der Farbkomponenten auf die Viskosität der Gelatinelösungen folgendermaßen erklären. Bei geringer Farbkomponentenkonzentration in der Lösung werden ein oder nur wenige Farbkomponentenmoleküle an je einem Gelatinemolekül adsorbiert. Diese wenigen Farbkomponentenmoleküle genügen jedoch schon zur Bildung von intermolekularen Brücken zwischen den einzelnen Gelatinemolekülen (Abb. 3a), welche dadurch größere Assoziate bilden und eine bedeutende Zunahme der Viskosität ihrer Lösungen hervorrufen. Bei höherer Farbkomponentenkonzentration geraten mehrere Farbkomponentenmoleküle auf je eine Gelatinekette, und so entstehen in steigendem Maße auch intramolekulare Brücken, welche das

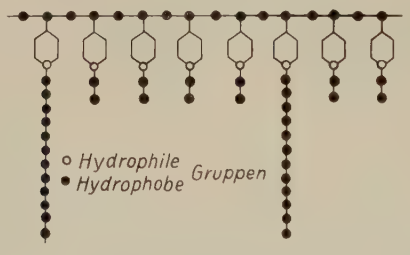


Abb. 2a. Schematische Darstellung der Polyseife von Strauss und Gershfeld

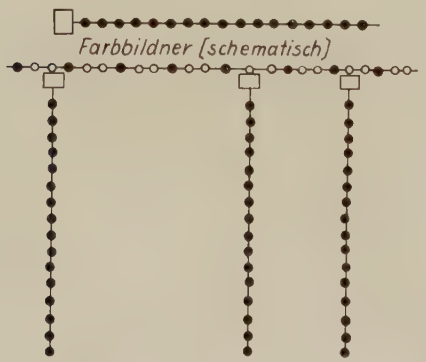


Abb. 2b. Schematische Darstellung der Farbbildner-Gelatine-Assoziate. (Der Einfachheit halber ist nur das Polypeptidgerippe der Gelatinekette dargestellt)

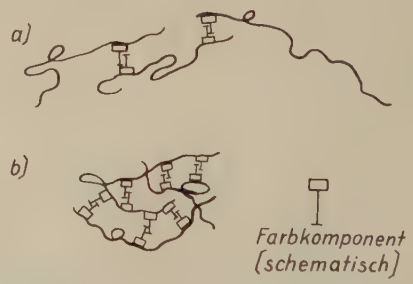


Abb. 3. Schematische Darstellung der Farbbildner-Gelatine-Assoziate bei verschiedenen Verhältnissen von Farbbildner zu Gelatine

ganze Gebilde zusammenzuziehen bestrebt sind (Abb. 3b). Dieser Vorgang bewirkt eine Abnahme der Viskosität. Die erwähnten beiden Vorgänge wirken also entgegengesetzt und sind einander superponiert. Wird eine bestimmte Konzentration der Farbkomponente überschritten, so überwiegt der zweite Vorgang, und es wird eine Abnahme der Viskosität verursacht.

Die Kontraktion kann aber nur bis zu einer gewissen Grenze fortschreiten[1]). Wenn das Gebilde seine größte Kompaktheit erreicht hat, dann kommt wieder der Assoziationsvorgang zur Geltung und die Viskosität steigt. Das Verhältnis beider Vorgänge zueinander bestimmt den Verlauf der Kurven in Abb. 1. So ist z. B. bei der Farbkomponente Purpur III (Abb. 1, Kurve 4) die Kontraktion ziemlich gering, während der Assoziationsvorgang überwiegt. Der Wert der Viskosität übertrifft schon bei einem Verhältnis Farbkomponente: Gelatine = 1 : 1 den Wert des Maximums. Bei der blauen Farbkomponente ist dagegen die Kontraktion sehr stark. An der Stelle des Minimums ist die Viskosität geringer als in der farbbildnerfreien Lösung[2]).

Im weiteren geben wir verschiedene Versuchsergebnisse bekannt, welche die obigen Vorstellungen unterstützen. Wir wählten die Farbkomponente Purpur I als Modellsubstanz und prüften den Einfluß der Farbkomponente auf die Viskosität von Gelatinelösungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

a) Der Einfluß der Gelatinekonzentration

Nach den obigen Vorstellungen begünstigt eine größere Gelatinekonzentration den Assoziationsvorgang, während in verdünnteren Lösungen die Kontraktion bestimmend ist. Das ist gut ersichtlich aus Abb. 4. Auf der Abszisse ist das Verhältnis Farbbildner : Gelatine aufgetragen, während die Ordinate die relative Viskositätserhöhung logarithmisch darstellt. Die Viskositätserhöhung ist im logarithmischen Maßstab aufgetragen worden, um die bei den verschiedenen Gelatinekonzentrationen erhaltenen Werte besser vergleichen zu können.

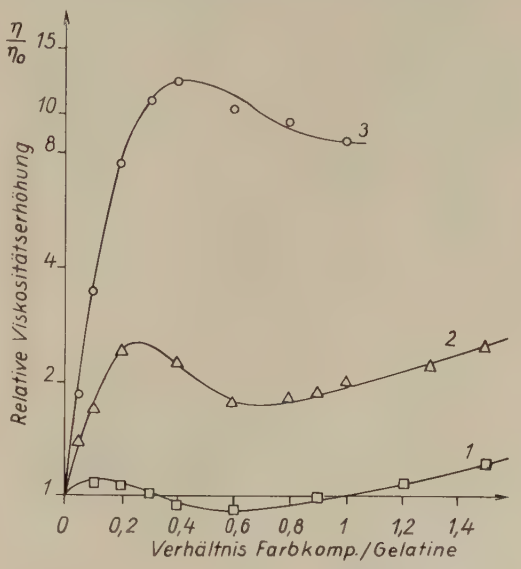


Abb. 4. Kurven der relativen Viskosität bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen. (Farbkomponente = Purpur I, halblogarithmische Darstellung.)
1. Gelatinekonz. = 1 g/100 ml, p_H = 9,2, η_0 = 1,20 cP
2. „ = 2 g/100 ml, p_H = 8,9, η_0 = 1,89 cP
3. „ = 3 g/100 ml, p_H = 8,85, η_0 = 2,77 cP

Bei der Konzentration 1 g/100 ml ist die relative Viskositätserhöhung ziemlich gering, die Kontraktion aber so groß, daß die Viskosität am Minimum und in seiner Umgebung niedriger ist als in farbbildnerfreier Lösung ($\eta/\eta_0 < 1$). Der Minimalwert der relativen Viskosität beträgt bei 1 g/100 ml 0,93, bei 2 g/100 ml ~ 1,7, bei 3 g/100 ml schon ~ 8,7 und zeigt, daß bei steigender Gelatinekonzentration der Assoziationsvorgang immer mehr überwiegt.

b) Strukturviskosität

Abb. 5 stellt die Abhängigkeit der Viskosität von 3prozentigen Gelatinelösungen von der Schubspannung dar. Auf die Abszisse ist die Schubspannung τ in g/cm², auf die Ordinate der relative Viskositätsabfall η_τ/η_0 aufgetragen. Der Wert η_0 wurde aus der Viskosität-Schubspannungskurve durch graphische Interpolation bestimmt.

Kurve 1 ist ohne Farbkomponente, Kurve 3 dagegen bei einem Farbbildner : Gelatine-Verhältnis = 0,4 (dieses entspricht dem Maximumwert der Kurve 3 in Abb. 4) aufgenom-

[1]) Bei den Untersuchungen von Strauss und Gershfeld wurde das Minimum der Grenzviskosität und dadurch die größte Kompaktheit des Polyvinylpyridin-Polyelektrolyts bei einer Substitution von 28,5 Molprozent Dodecylbromid erreicht. Weitere Substitution von Dodecylbromid erhöht den Assoziationsgrad, aber nicht mehr die Kompaktheit des Gebildes.

[2]) Daß die van der Waalsschen Anziehungskräfte so ausgeprägt wirken können, zeigen wieder die Experimente von Strauss und Gershfeld (2) als schöne Beispiele. Die Grenzviskositäten von verschiedenen Polyvinylpyridinäthylbromidproben mit verschiedener Substitution von Dodecylbromid, aber mit gleichem Molekulargewicht ($\bar{M} \approx 6{,}3 \cdot 10^5$) sind folgende: Bei einer Substitution von 0 Molprozent ~ 50 (Konz. = g/100 ml), bei 13,6 Molprozent ~ 2,5, während bei 28,5 Molprozent ~ 0,3 cP! Die Verminderung der Grenzviskosität beträgt also mehrere Größenordnungen.

men, beide bei p_H 9. Kurve 2 zeigt denselben Zusammenhang bei p_H 2,76 ohne Farbkomponente. Bei diesem p_H-Wert sind die Gelatinemoleküle nach der Viskosität-p_H-Kurve (Abb. 6) im ausgedehntesten Zustand (Viskositätsmaximum).

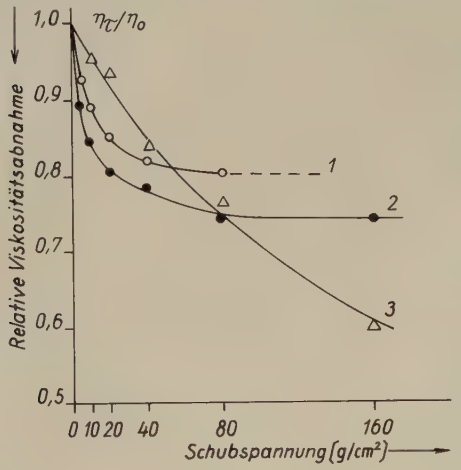


Abb. 5. Strukturviskosität von Gelatinelösungen mit und ohne Farbkomp. (Gelatinekonz. = 3 g/100 ml.)
1. Ohne Farbbildner $p_H = 9{,}37$, $\eta_0 = 3{,}30$ cP
2. Desgl. (s. Abb. 6) $p_H = 2{,}76$, $\eta_0 = 3{,}46$ cP
3. Farbb./Gel. = 0,4 (s. Abb. 4) $p_H = 8{,}85$, $\eta_0 = 36{,}9$ cP

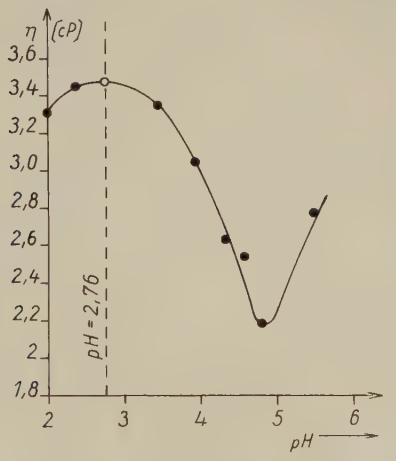


Abb. 6. Viskositäts-p_H-Kurve der verwendeten Gelatine. (Gelatinekonz. = 3 g/100 ml, Schubspann. = 10 g/cm².)

Es zeigt sich ein wesentlicher Unterschied in dem Charakter der Kurven mit und ohne Farbkomponente. Wenn man die Kurven 1 und 2 miteinander vergleicht, stellt man fest, daß die Entknäuelung die Strukturiertheit vermehrt, jedoch in viel geringerem Maße als im Fall, daß in der Lösung Farbkomponente anwesend ist. Das Verhältnis η_0/η_∞ (d. h. das Maß der Strukturiertheit) ist viel größer in diesem letzteren Falle als ohne Farbkomponente, auch dann noch, wenn die Gelatineketten maximal entknäuelt sind. Der Grenzwert η_∞/η_0 ist in farbbildnerfreien Lösungen schon bei einer Schubspannung von 80 bis 100 g/cm² erreicht, während dieser Wert in Lösungen mit Farbkomponenten viel höher liegt, wie es aus Kurve 3 ersichtlich ist. Im letzteren Falle ist also die Strukturiertheit viel größer.

Bei kleineren Schubspannungen ist dagegen der Viskositätsabfall in farbbildnerfreien Lösungen viel größer. Die Lösungen mit Farbkomponenten verhalten sich also in diesem Bereich weniger „elastisch" als die reinen Gelatinelösungen, in denen die Gelatineketten leichter orientierbar sind als die größeren Assoziate.

Der Unterschied in dem Charakter der Strukturviskosität weist wieder darauf hin, daß es sich um einen Assoziationsvorgang und keine Entknäuelung (Ausdehnung der Ketten) handelt.

c) Der Einfluß des Mediums

Die Rolle der Kohlenwasserstoffseitenketten zeigt sehr ausgeprägt jene Versuchsserie, welche in Lösungen durchgeführt wurde, die verschiedene Mengen von Äthylalkohol enthielten. Wie es allgemein bekannt ist, vermindert der Alkohol die van der Waalsschen Anziehungskräfte in großem Maße. Wir weisen auf die wohlbekannte Assoziation von Seifen in wässerigen Lösungen hin, welche durch die Solvatation der Kohlenwasserstoffketten durch den Alkohol zurückgedrängt wird.

Der Einfluß des Alkohols wirkt auch hier ausgeprägt, indem seine Anwesenheit in der Lösung die Assoziation und noch stärker die Kontraktion zurückdrängt. Wie wir nämlich feststellen konnten, genügen schon wenige Haftpunkte, um Assoziation hervorzurufen, die Kontraktion ist aber nur von einer bestimmten Konzentration an beobachtbar. Die Verminderung der Zahl der Haftpunkte beeinflußt also den letzteren Vorgang viel empfindlicher.

Die Verhältnisse sind aus der Abb. 7 gut ersichtlich. Schon in 20prozentigem Alkohol, unter sonst gleichen Bedingungen, verändert sich die Gestalt der Viskositätskurven wesentlich. Der Maximum-Minimumteil der Kurve wird stark abgestumpft, der Einfluß von Assoziation und Kontraktion mindert sich. Die Kontraktion verringert sich jedoch in höherem Maße als in reinem Wasser, was aus dem steileren Anstieg der Kurven nach dem Minimum ersichtlich ist. In 30prozen-

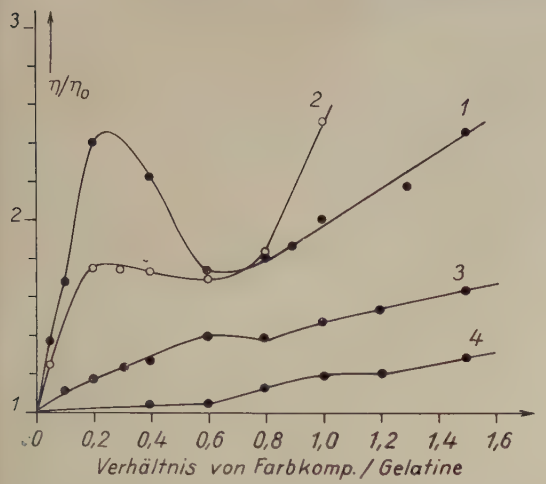


Abb. 7. Der Einfluß des Alkoholgehaltes auf die Viskositätskurve der Gelatinelösungen bei verschiedener Menge der Farbkomp. Purpur I. (Gelatinekonzentration = 2 g/100 ml, τ = 20 g/cm², $p_H \sim 9$.)

1. Wasser $\eta_0 = 1{,}89$ cP
2. Wasser–Alkohol (20 Vol.-Prozent) $\eta_0 = 2{,}86$ cP
3. „ „ (30 Vol.-Prozent) $\eta_0 = 3{,}57$ cP
4. „ „ (40 Vol.-Prozent) $\eta_0 = 3{,}94$ cP

tigem Alkohol verringert sich der ganze Effekt stark. Die ursprüngliche Gestalt der Kurve wird verwaschen, den Maximum-Minimumcharakter kann man kaum bemerken. In 40prozentiger Lösung ziehen sich Maximum und Minimum zu einem Inflexionspunkte zusammen.

Aus dieser Versuchsserie ist es wohl ersichtlich, daß der Effekt ein Assoziationsvorgang ist und keine Entknäuelung, wie ihn sich Derjagin vorstellt.

d) Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität untersuchten wir zwischen 38° und 52° C. In Anwesenheit von Assoziaten soll die Temperaturabhängigkeit stärker sein als ohne dieselben, weil die van der Waalsschen Anziehungskräfte ziemlich temperaturempfindlich sind[3]).

Die Temperaturabhängigkeit wurde bei vier verschiedenen Konzentrationen untersucht. Die Verhältnisse Farbbildner : Gelatine waren folgende: 1. 0,2, 2. 0,3, welches dem Maximum der Kurve 2 von Abb. 1 entspricht, 3. 0,7, entsprechend der Minimalstelle derselben Kurve, 4. 1,5.

Mit Ausnahme bei der Konzentration 3 kann man beobachten, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit der Guzmanschen Formel [3] annähernd gut aus-

[3]) Bei den zitierten Versuchen von Strauss und Gershfeld z. B. bildete die 5prozentige Lösung eines Polymers mit 6,7 Molprozent Dodecylbromidgehalt, die übrigens bei 50° C flüssig war, bei 25° C ein starres Gel.

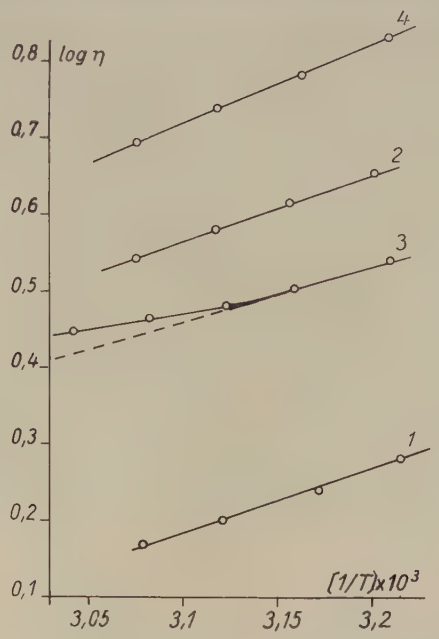


Abb. 8. Temperaturfunktion der Viskosität von Gelatinelösungen mit und ohne Farbkomponente Purpur I. (Gelatinekonz. = 2 g/100 ml.)

1. Farbkomp./Gel. = 0, $p_H = 9{,}17$, b *) = 0,863
2. „ „ = 0,3, $p_H = 8{,}84$, b = 0,929
3. „ „ = 0,7, $p_H = 8{,}84$, b = 0,745 → 0,463
4. „ „ = 1,5, $p_H = 8{,}84$, b = 1,038

gedrückt werden kann (Abb. 8). Danach ist:

$$\log \eta = a + b/T, \qquad [1]$$

wo bei [1] η die Viskosität, T die absolute Temperatur, a und b Konstanten sind.

Das Maß der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist die Konstante b[4]), nämlich:

$$\frac{d \log \eta}{d\,(1/T)} = b\,. \qquad [2]$$

In Anwesenheit von Farbkomponenten liegt der Wert b mit Ausnahme der Konzentration 3 tatsächlich höher. Die Konzentration 3 entspricht dem Minimum der Viskositätskurve 2, Abb. 1. Hier ändert sich der Wert der Konstanten b besonders stark mit der Temperatur, und zwar nimmt er in dem untersuchten Meßbereich mit steigender Temperatur ab.

Eine Erklärung dieses Verhaltens kann man nach dem erwähnten Modell folgendermaßen geben: Bei höheren Temperaturen sinkt die Viskosität, aber auch die van der Waalsschen Anziehungskräfte vermindern sich, infolgedessen breiten sich die Assoziate in einem gewissen Maße aus, was natürlich auf die Viskosität entgegengesetzt wirkt als

*) Mittelwert.

[4]) In Wirklichkeit nimmt b in den behandelten Systemen mit der Temperatur ein wenig ab.

die Erhöhung der Temperatur. Dieser Vorgang zeigt sich beim Minimum am schärfsten, und das ist die Ursache dafür, daß die Viskosität bei 50° C nicht so steil ($b = 0{,}46$) absinkt als bei 40° C ($b = 0{,}75$).

e) Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität

Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität der Gelatinelösungen mit Farbkomponenten ist sehr ähnlich der, welche Strauss und Gershfeld (2) bei dem Polyvinylpyridindodecyl- bzw. -äthylbromid gefunden haben.

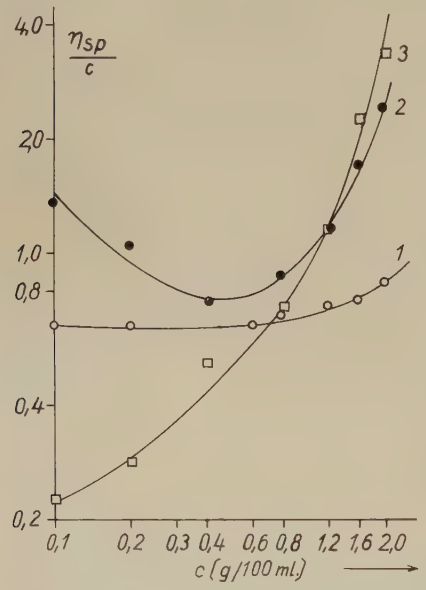


Abb. 9. Die Änderung der spezifischen Viskosität der verwendeten Gelatine mit der Konzentration. (Schubspannung = 10 g/cm², $p_H = 9$, doppelt logarithmische Darstellung.)
1. Ohne Farbkomponente
2. Farbb. Purpur I/Gelatine = 0,3
3. „ „ „ = 0,6

Kurve 1, Abb. 9 zeigt das Verhalten der farbbildnerfreien Lösung, welche bei kleinen Konzentrationen als ideal anzusehen ist. Die Kurve weicht bei einer Konzentration von etwa 1 bis 1,2% von der Geraden ab, wie das Pouradier und Venet (4) ähnlich beobachtet haben. Die Grenzviskosität $(\eta_{sp}/C)_{c=0}$ ist 0,65. Kurve 2 zeigt den Fall, in dem das Verhältnis Farbbildner zu Gelatine 0,3 ist (Maximum in 2prozentiger Lösung). Diese Kurve ist eine Minimumkurve und zeigt charakteristisch die Anwesenheit der Assoziation. Die Grenzviskosität beträgt in diesem Falle 1,71, was fast das dreifache des Wertes bei der farbbildnerfreien Lösung ist.

Bei höherer Farbbildnerkonzentration zeigt sich ein anderes Bild. In verdünnten Lösungen sind die einzelnen Gelatinemoleküle relativ weit voneinander entfernt. Die Kohlenwasserstoffketten der Farbkomponente bilden größtenteils intramolekulare Brücken, welche die Gelatinemoleküle bzw. -assoziate stark zusammenziehen, demgemäß nimmt die Grenzviskosität sehr stark ab (= 0,15), ähnlich wie bei den Polymeren von Strauss und Gershfeld bei höherem Dodecylbromidgehalt [s. Fußnote [2])].Bei größeren Konzentrationen ist aber eben wegen dem größeren Farbbildnergehalt die Assoziation und dadurch die Viskositätserhöhung viel größer als bei den zwei anderen Lösungen. Bei einer Konzentration von 1,2 g/100 ml steigt Kurve 3 auch über die Kurve 2.

Die Bildung des Minimums bei Kurve 2 kann man dadurch erklären, daß, wenn in der Lösung nur wenige Farbbildnermoleküle anwesend sind, die zusammenziehende Wirkung mit der Verdünnung rascher abnimmt als die Assoziation. Dies verursacht eine Ausbreitung der Assoziate und dadurch eine Zunahme der spezifischen Viskosität, ähnlich dem Verhalten der Polyelektrolyte in verdünnten Lösungen.

Zusammenfassung

1. Photographische Farbkomponenten beeinflussen die Viskosität von Gelatinelösungen in komplizierter Weise. Mit steigender Zugabe von Farbkomponenten nimmt die Viskosität zu, nach dem Erreichen eines Maximums nimmt sie ab und steigt nach dem Durchlaufen eines Minimums wieder an.

2. Die Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß Farbbildnermoleküle an die Gelatinekette adsorbiert werden und auf diese Weise ein hydrophiles Polymer entsteht, welches lange hydrophobe Kohlenwasserstoffketten enthält.

Infolge der zwischen den Kohlenwasserstoffseitenketten auftretenden, starken van der Waalsschen Anziehungskräfte entstehen einerseits Assoziate, anderseits ziehen sich die Gelatineketten bzw. Assoziate zusammen, eine Erscheinung, wie sie ähnlich von Strauss und Gershfeld bei einem kolloid-chemisch vergleichbaren System mit Polyvinylpyridindodecyl bzw. -äthylbromid beobachtet wurde.

3. Der Assoziationsvorgang erhöht die Viskosität, die Kontraktion aber vermindert sie. Durch die Superposition der beiden einander entgegenwirkenden Vorgänge entsteht die Maximum-Minimumkurve bei Vergrößerung der Farbbildnerkonzentration.

4. Diese Auffassung wird von verschiedenen, experimentellen Standpunkten (Strukturviskosität, Temperaturabhängigkeit usw.) aus unterstützt.

Schrifttum

1) Derjagin, B. W., Ss. M. Lewi und W. Ss. Kolzow, Doklad. Akad. Nauk UdSSR **79**, 283 (1951).

2) Strauss, U. P. und N. L. Gershfeld, J. Phys. Chem. **58**, 747 (1954).

3) Stuart, H. A., Das Makromolekül in Lösungen, 283 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).

4) Pouradier, J. und Mlle A. M. Venet, J. Chim. Phys. **47**, 11 (1950).

From the Chemical Laboratories, Allahabad University (India)

Relation of Time of Gelation with the Concentration of Sols

By K. L. Yadava, S. K. Bose and S. Ghosh

With 6 figures

(Eingegangen am 1. Dezember 1955)

Gelation of reversible sols as that of starch, agar agar and gelatin is easily effected by change in temperature; thus if such reversible sols are cooled, they yield gels. A number of sols of inorganic substances such as silicic acid, vanadium pentaoxide, ferric phosphate, hydrous oxides of iron, aluminium and chromium etc. have also been found to yield gel under suitable conditions. Von Weimarn (1) in his extensive study on the gel formation has shown that gels are obtained by the separation of the precipitate from the interactions of highly concentrated solutions.

The structure of gel has been a subject of study by numerous workers and it is usually assumed that the large amount of solvent associated with gels is interlocked inside the space formed by the linking of solid particles by way of fibrils. Nonetheless, it is definite that the particles which are capable of yielding gels are known to possess a high capacity of adhering solvents at their surfaces. Several sols as those of vanadium pentaoxide, the hydrous oxides, various phosphates and molybdates etc. can be obtained and gels may be prepared by the suitable addition of electrolytes of suitable concentration to these sols. The times taken for the setting of gels by such methods are related to the concentration of the electrolyte added and also to the concentration of the sols.

Various empirical equations (2) have been obtained relating the time of setting with the concentration of the electrolytes. Similarly an equation c^2t = constant, where c is the concentration of the colloid and t is the time of set, has been suggested by Hurd and coworkers (3) to relate the time of set and the concentration of

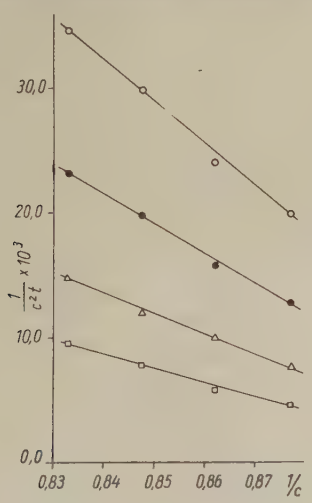


Fig. 1. $\frac{1}{c}$ as function of $\frac{1}{c^2t}$.
Barium and sodium silicate of 1:4,14 soda silica ratio. Sodium-chloride concentrations as curve parameter: The upper straight line represents $\frac{4,5}{20}$n, the others following with $\frac{4}{20}$n, $\frac{3,5}{20}$n and $\frac{3}{20}$n

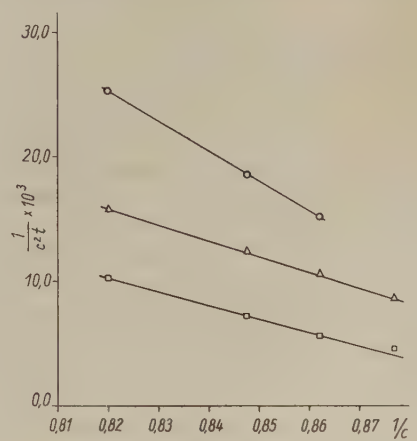


Fig. 2. Same plot as fig. 1.
Strontium chloride and sodium silicate of 1:4,14 soda silica ratio. Sodium-chloride concentrations:
$\frac{8,5}{40}$n, $\frac{7,5}{40}$n, $\frac{6,5}{40}$n

silica when the gel is obtained by the interaction of sodium silicate and an acid. This relation is only approximately true and fails considerably when silicic acid gels are obtained by the interaction of solutions of various organic acids and sodium silicate. Ghosh and Sen (4) in a recent paper have indicated that for silica gels this relation has a tendency to be obeyed if the electrolyte content is kept the same in the interacting mixtures.

If we consider that a gel at its immediate formation has the colloidal particles in their individual form as they are in the sol state with the distinction that they are feebly charged and have lost their Brownian movement, it is possible to obtain a clear picture of gel formation. It is well known that if two solutions interact to produce a precipitate, the same must pass through a colloidal state. In case the growth of the particles is checked by high solvation or electric charge, aggregation of the colloidal particles will not occur. On the other hand, if this aggregation is sufficiently slow and the charge on the colloidal unit is also small, a stage may appear where the particles will not aggregate to bigger

units but stay side by side losing much of their Brownian movement as a result of attraction of the two particles. A similar picture of the phenomenon of thixotropy in a sol gel transformation was suggested by Freundlich. When electrically charged colloidal units approach one another they pass through a number of energy changes as a result of the electrostatic repulsion and the van der Waals attraction. Obviously if the attractive forces are considerably modified by huge solvation of colloidal particles and the electric charge is also small, the two particles may come within such an attraction range that they may not actually grow to bigger units but lose their Brownian movements and the properties of sol state. In such circumstances a structure is developed without the actual growth of the colloidal particles. Such structure is visualised by Ghosh and coworkers (5) by their study in structural flow in several gel forming colloids which goes to its maximum when a gel separates out. This conclusion is corroborated by ultramicroscopic study by Sazagvari (6) on thixotropic behaviour of the gels of hydrous ferric oxide.

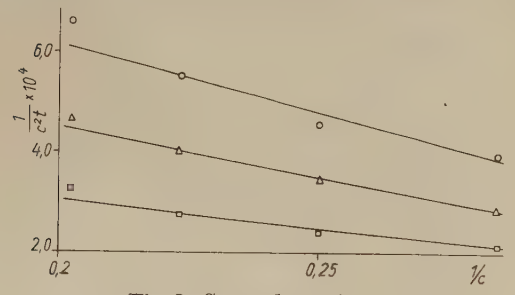


Fig. 3. Same plot as fig. 1.
Barium chloride and sodium silicate of 1:3,2 soda silica ratio. Sodium-chloride concentrations

$$\frac{2{,}6}{32}\,\text{n},\ \frac{1{,}8}{32}\,\text{n},\ \frac{1}{32}\,\text{n}$$

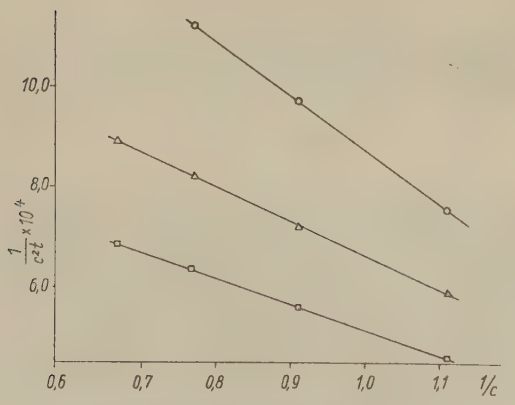


Fig. 4. Same plot as fig. 1.
Strontium-chloride and sodium silicate of 1:3,2 soda silica ratio. Sodium-chloride concentrations:

$$\frac{1{,}60}{40}\,\text{n},\ \frac{1{,}55}{40}\,\text{n},\ \frac{1{,}50}{40}\,\text{n}$$

In view of the above observations it is clear that for such types of gel formation from sols, charge neutralisation proceed up to a certain limit which just prevents aggregation to colloidal particles. Along with this, high solvation of colloidal particles is a necessary factor to check their rapid growth. In other words gelation is similar to coagulation with the difference that in coagulation particles have quickly grown to bigger aggregates, whilst in gelation bigger units are very slowly formed providing the gel a structure. Gelation, therefore, is a special coagulation process. Consider the Smoluchowski's equation for coagulation,

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 k t}, \qquad [1]$$

where n is the total number of units after the interval t left over out of the total number of n_0 particles in the beginning and k is given by 4 RDR, D being the diffusion constant and R the distance between the two particles at which a lasting contact is formed. Obviously the value of R is considerably modified by the electric charge on the colloidal particles.

Now as already stated for gel formation, a definite a number of colloidal particles will form a structure, lose their Brownian movements, and may be supposed to have been eliminated from colloidal condition. On account of high solvation colloidal particles do not grow and hence the number of colloidal

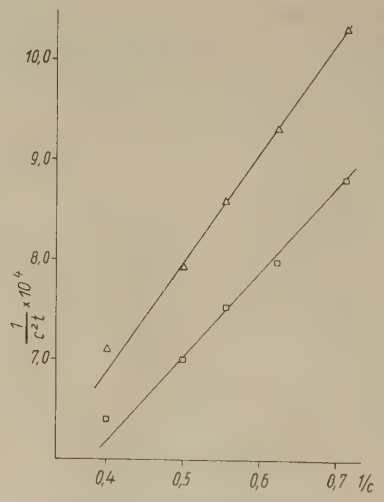


Fig. 5. Same plot as fig. 1.
Times of set for the gelation of the insoluble substance, ferric-succinate, obtained by the interaction of ferric-chloride and sodium-succinate were used for the values of

$$\frac{1}{c^2 t}.$$

Sodium-chloride concentrations: 0,010 n, 0,009 n

units left over unaffected by such structure formation will be given by $(n_0 - a)$ and

therefore:

$$n_0 - a = \frac{n_0}{1 + k\, n_0 t},$$

where t is the time of gelation,

$$\text{or, } a = \frac{n_0^2\, k\, t}{1 + k\, n_0 t}. \qquad [2]$$

As for the formation of gel a definite number must enter into a structure formation irrespective of the total number present in this system, we have,

$$\frac{1}{n_0^2\, k\, t} + \frac{1}{n_0} = \text{const.} \qquad [3]$$

Hence if the concentration of the system undergoing gelation is very high, $\frac{1}{n_0}$ may be neglected, leading to the result,

$$n_0^2\, t = \text{const.}$$

assuming the number of colloidal particles is proportional to the concentration c of the reacting substances yielding the gel we have,

$$c^2\, t = \text{const.} \qquad [4]$$

a relation obtained by Hurd and coworkers.

Hurd and Scheffer (7) reported that in the gelation of silicic acid the relation for the varying concentration of silica at a particular p_H of the medium the equation (4) for concentration and time of set holds good. In a very recent paper similar conclusion has been arrived at by Sen and Ghosh, but these authors have reported that the value of c^2t shows a variation as the electrolyte content produced by the interaction in the system sodium silicate and an acid of varying concentration are different. They have further shown that if the electrolyte content is maintained the same at all the concentrations, the value of c^2t tends to be constant.

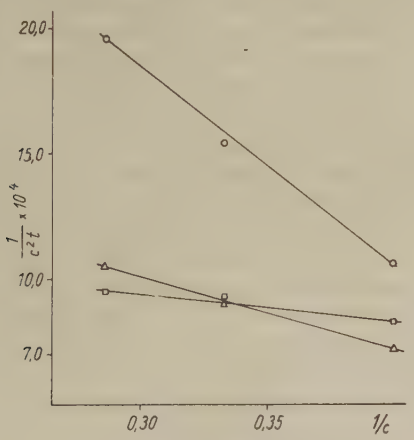


Fig. 6. Same plot as fig. 1.

Data of time of set for the gelation of the sols for ferric-arsenate (sodium-chloride 0,15 n), hydrous oxides of aluminium (sodium-chloride 0,1 n) and zirconium (sodium-chloride 0,266 n) were reproduced from H. L. Dube's doctoral thesis.

○ Ferric-Arsenate
△ Aluminium-Hydroxide } -Gels
□ Zirconium-Hydroxide

It is necessary to point out here that the simple equation, c^2t = const. or better,

$$\frac{1}{k\, c^2\, t} + \frac{1}{c} = \text{const.} \qquad [5]$$

will be applicable where at different concentrations the charge on the colloidal particles have been equally depressed. This may be possible if the amount of electrolyte added or set free by the metathetic process is constant for the various amounts of the substances separating as gels.

Some of the experimental results obtained in these laboratories on the gelation of different substances will now be considered and the applicability of the equation verified.

Barium and strontium chlorides have been found to interact in the excess of sodium silicata solution producing gels in the presence of sodium chloride. By the metathesis the corresponding insoluble silicates are formed with the production of sodium chloride in the double decomposition. To a constant quantity of a silicate solution different amounts of the chlorides added give the insoluble silicates of different concentrations and the amount of sodium chloride in the system is kept constant by the addition of extra amount of sodium chloride. The time of set for such gels are noted and in the following tables the values of the inverse of the concentration of the insoluble silicates are given, and in the remaining columns the values of $\frac{1}{c^2 t} \cdot 10^3$ for the different concentration of sodium chloride present in the system noted in the horizontal lines, are recorded.

All the above values of $1/c$ and $1/c^2t$ have been plotted in figures 1 to 6 and are found to be straight lines. This shows the applicability of the relation $(1/kc^2t + 1/c)$ = constant, derived from the consideration that gelation is very similar to coagulation, where the colloidal units are not aggregated at the moment they form a gel and that they are bound up by attraction forces developing into a structure which is so labile that the same may be broken by shaking and thus developing the property of thixotropy.

References

1) von Weimarn, J. Russ. chem. soc. **38**, 263 (1903).
2) Paine, Proc. Camb. phil. soc. **16**, 430 (1912); Kolloidchem. Beih. **4**, 24 (1912).
Freundlich and Ishizaka, Z. Phys. Chem. **83**, 97 (1903).
S. Prakash and Dube, Z. Anorg. Chem. **208**, 163 (1932).
3) Hurd and coworkers, J. Phys. Chem. **36**, 604 (1932).
4) Ghosh and Sen, J. Ind. chem. soc. **31**, 803 (1954).
5) Ghosh and coworkers, Kolloid-Z. **65**, 37 (1933).
6) Sazegvari, ibid. **32**, 318 (1923).
7) Hurd and Scheffer, Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1917).
8) Dube, Doctoral thesis (Allahabad 1939).

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch denaturiertes Fibrin, Kasein und Albumin

Von Heinrich Thiele und Renate Ax

Mit 18 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 15. November 1955)

Wenn ein Katalysator durch kleine Mengen einen großen Stoffumsatz bewirkt, dann muß eine jede Veränderung des Katalysators selbst sich im Stoffumsatz erheblich bemerkbar machen. Will man eine Veränderung eines Stoffes prüfen, kann man nach Reaktionen suchen, welche er katalytisch beschleunigt (F. Haber). Wenn ein Eiweißstoff als Katalysator eine Reaktion beschleunigt, so sollte ein Verfolgen dieser Reaktion ein Mittel ergeben, um auch solche geringfügigen Veränderungen erkennen zu lassen, wie sie bei der Denaturierung der Proteine vor sich gehen.

Die katalytische Wirksamkeit der Proteine ist an eine bestimmte Struktur gebunden, denn für die durch Proteine katalysierte H_2O_2-Zersetzung sind die monomeren Aminosäuren für sich allein unwirksam. Wir haben dies am Glykokoll, Alanin, Cystein, Cystin, Leuzin, Arginin, Tyrosin und Histidin sowie an Peptonen unter den gleichen Bedingungen wiederholt untersucht und keine Einwirkung gefunden. Auch hydrophile Kolloide oder fadenförmige Makromoleküle wie Polyvinylpyrrolidon von Reppe oder Alginat ergeben keine meßbaren Werte, das bedeutet, daß auch der kolloide Zustand allein nicht maßgeblich ist.

Weiter wurde zunächst sichergestellt, daß die verwendeten Proteine weder durch Katalase noch durch Platin oder andere den Peroxydzerfall katalysierende Stoffe verunreinigt waren. Der untersuchte Peroxydzerfall wird also allein durch eine spezifische Struktur des denaturierten Fibrins, Kaseins und Ovalbumins hervorgerufen.

Die bekannten Tatsachen über die Struktur der Proteine brauchen nicht angeführt zu werden (9), (10), (63), (31), (1), (6), (7) – das gilt auch für die korrektionsbedürftige Nomenklatur (97), (2), (91), (92), (74), (11), (62).

Die augenfälligste Erscheinung der Denaturierung ist die Koagulation von Eiweiß beim Erwärmen in der Nähe des IEP. Säure und Alkali lösen diese hitzekoagulierten Proteine wieder auf. Die Denaturierung kann außer durch Wärme auch durch zahlreiche andere physikalische und chemische Einflüsse hervorgerufen werden, wie heftiges Schütteln oder Rühren, Spreiten, UV-Licht, Röntgenstrahlen und hoher Druck. An wichtigen chemischen denaturierenden Agenzien sind zu nennen Säuren, Laugen, organische Lösungsmittel, Schwermetallsalze, Harnstoff, Guanidinsalze, Salizylate und alle Netzmittel. Bei allen diesen Reaktionen verlieren die Proteine ihre ursprüngliche Löslichkeit. Geht die Denaturierung in alkalischer Lösung vor sich, so fällt das Protein zunächst nicht aus, da die Ionisierung der NH_3^+-Gruppen unterdrückt wird und somit keine neuen Salzbrücken gebildet werden können. Das Eiweiß koaguliert erst bei Säurezusatz. Es müssen also zumindest zwei Phasen unterschieden werden: 1. Lösen von Bindungen und 2. Neubildung und Flockung des denaturierten Proteins im IEP. Die Denaturierung ist

ein komplexes Phänomen. Da man nicht annehmen kann, daß durch derart verschiedene Agenzien wie Harnstoff, Säure oder Hitze dieselbe Art einer Veränderung hervorgerufen wird, sollte man stets die Art der Denaturierung anführen und nicht schlechthin von denaturiertem Eiweiß sprechen (47).

Ein wichtiger Unterschied besteht in der Anzahl bestimmter Atomgruppen, welche Farbreaktionen geben. Im denaturierten sind sie in größerer Zahl nachweisbar als im nativen Protein (45). Dies wurde zuerst für die SH-Gruppen des Cysteins und für die Disulfidgruppen des Cystins nachgewiesen (42), (4), (5), (65). Während natives Ovalbumin nur undeutliche Farbreaktionen gibt, lassen sich im denaturierten Eiweiß ebenso viele SH-Gruppen nachweisen wie im völlig hydrolisierten Eiweiß. Die negative SH-Reaktion der nativen Proteine beruht auf sterischer Hinderung durch benachbarte Peptidketten (45). Ferner gibt denaturiertes Protein eine stärkere Farbreaktion für Tyrosin (4), es gibt eine stärkere Diazo-Reaktion (46), und es bindet mehr Jod (53).

Denaturiertes Protein wird im allgemeinen durch Trypsin schneller gespalten als natives (3). Der IEP wird meist zur alkalischen Seite hin verschoben (12). In manchen Fällen wird das Molekül in kleinere Teile zerlegt, während danach auch wieder eine Aggregation stattfinden kann. Burck (21) hat gezeigt, daß Kasein desaggregiert, wenn es durch konzentrierte Harnstofflösung denaturiert wird. Ovalbumin zeigt in konzentrierter Harnstofflösung dasselbe Molekulargewicht wie in Wasser. Durch Hitze, Alkali oder Säure denaturiert werden Aggregate von 5–20 Molekülen gebildet.

Deutungsversuche über die Ursachen stehen in engem Zusammenhang mit der Frage nach der Feinstruktur. Die höhere Reaktionsfähigkeit der denaturierten Proteine läßt sich durch eine Entfaltung (95), (96) der Peptidketten erklären. Die charakteristischen Röntgenbilder des β-Keratins treten auch bei denaturierten Proteinen auf (8), (36). Die zahlreichen Parameter, welche bei der Denaturierung eingehen, zeigt die umfassende und gründliche Arbeit von M. Joly eindringlich (49).

Die Makromoleküle des nativen Proteins und seiner verschiedenen Denaturierungsprodukte haben die gleiche Hauptvalenzkette. Sie unterscheiden sich durch die Art der Faltung der Peptidketten (45). In jedem Fall wird bei einer Denaturierung die charakteristische Feinstruktur in Unordnung geraten. Nach Mirsky und Pauling (64) werden bei der Denaturierung bestimmte Wasserstoffbrücken gelöst, welche die gefalteten Peptidketten im nativen Protein zusammenhalten. Neue Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten in der β-Form bilden sich aus.

Die besondere Art der Denaturierung entscheidet darüber, ob die gesprengten Peptidketten im gefalteten Zustand bleiben können, ob sie sich wieder zusammenfalten und ihre ursprüngliche Struktur annehmen oder ob sie eine neue Form erhalten (47).

Säuren verwandeln die dissoziierten negativen $-COO^-$-Gruppen in undissoziierte $-COOH$-Gruppen, so daß die Salzbrücken $-COO^- \ldots H_3N^+-$ gespalten und die Peptidkette entfaltet wird. Durch Laugen wiederum werden die NH_3^+-Gruppen entladen und die COO^--Gruppen in COOMe verwandelt (47). Bei der Hitzedenaturierung bleibt das Protein im zwitterionischen Zustand. Neben intramolekularen entstehen auch intermolekulare Salzbindungen. Durch die Bildung von zwischenmolekularen Salzbrücken kommt es zur Aggregation der Proteinmoleküle und der Bildung unlöslicher Niederschläge (47).

Harnstoff löst Wasserstoffbrücken. Mit den frei gewordenen Peptidbindungen werden dann andere Wasserstoffbrücken gebildet (47).

Bei der Denaturierung bestehen zahlreiche Möglichkeiten der Entfaltung und Neufaltung mit Bildung von Querverbindungen, welche die verschiedenen Ketten oder auch die Teile einer einzelnen gefalteten Kette zusammenhalten können (45). Das denaturierte Protein ist daher wohl stets ein Gemisch von Mizellen, deren Peptidketten in verschiedener Weise gefaltet und aggregiert sind. Eine vollkommen reversible Denaturierung ist wenig wahrscheinlich.

I. Eigenschaften von Fibrin, Kasein und Ovalbumin

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die verwendeten Proteine gegeben.

Die Bausteinanalyse sowie das M G kann als bekannt vorausgesetzt werden (47).

A. Fibrin

Die Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin ist eine enzymatische Reaktion (37), (38), (39). Die Art der Veränderung hingegen, die das Fibrinogenmolekül hierbei erfährt, ist noch nicht endgültig geklärt. Röntgendiagramme weisen keine grundlegenden Unterschiede in der Anordnung von Fibrinogen und Fibrin auf (13). Sowohl Fibrinogen als auch Fibrin liegen in der α-Form vor, ähnlich dem α-Keratin, also in gefalteten Peptidketten.

In neuerer Zeit wird daher angenommen, daß bei der Bildung des Fibrinmoleküls keine wesentlichen intramolekularen Veränderungen im Fibrinogen vor sich gehen (37), (38), (39), wie es bei der Denaturierung der Fall ist. Die Umwandlung der stäbchenförmigen Fibrinomoleküle in Fibrin wird lediglich als eine Aggregation der Peptidketten zu einem Netzwerk in zwei Schritten angesehen. Zunächst erfolgt eine Polymerisation der Peptidketten mittels endständiger, reaktiver Gruppen, wobei ein 2500 Å-Zwischenprodukt vom Molgewicht $4 \cdot 10^6$ entsteht (28), mutmaßlich durch Thrombin katalysiert. Dann erst gerinnt das ganze System infolge einer lateralen Aggregation der gebildeten Ketten zu Bündeln. Die Beschaffenheit des Netzwerkes hängt von den Bedingungen der Gerinnung ab wie: Endkonzentration von Fibrinogen und Thrombin, Wasserstoffionenkonzentration und Anwesenheit anderer Stoffe. Löst man Fibrin in 6molarer Harnstofflösung auf, so findet man Molgewichte in der Größenordnung des ursprünglichen Fibrinogens (81).

Elektronenmikroskopische Untersuchungen (48) bestätigen diese Theorie von Ferry und Morrison. Die Produkte einer partiellen Hydrolyse von Fibrinogen und Fibrin durch proteolytische Enzyme sind außer dem in ihrer Löslichkeit und in ihrem elektrophoretischen Verhalten identisch; die Sedimentationskonstanten sind gleich (37), (38), (39).

B. Kasein

o-Phosphorsäure ist als prosthetische Gruppe wahrscheinlich vorwiegend mit der Hydroxylgruppe des Serins verestert (52). Der Phosphorgehalt beträgt etwa 0,9%. Neben der Phosphorsäure enthält das Kasein als integrierenden Bestandteil 0,3% eines Kohlehydrats, wahrscheinlich Galaktose (80), (51).

Kasein als der hauptsächliche Eiweißbestandteil der Milch liegt darin als Calciumsalz vor. Entsprechend

seinem sauren Charakter löst es sich leicht in Alkali; in elektrolytfreiem Wasser ist es unlöslich und in starken Säuren schwer löslich.

Auf Grund elektrophoretischer Untersuchungen (54), (61), (90) werden drei Fraktionen, das α-, β- und γ-Kasein unterschieden. Bei dem α-Kasein werden nach neueren Untersuchungen (26) nach zwei Unterfraktionen α_1 und α_2 und außerdem eine weitere Fraktion δ unterschieden. Diese Fraktionen haben eine unterschiedliche Aminosäurenzusammensetzung. Außerdem unterscheiden sie sich in der Ionenbeweglichkeit, im Phosphorgehalt und im Tyrosin- und Tryptophangehalt (80).

Im Vergleich zu anderen Proteinen ist Kasein auffallend stabil. In Lösung kann es erhitzt werden oder mit denaturierenden Agenzien, wie organischen Lösungsmitteln, Harnstoff, Guanidinsalzen und kleinen Säure- und Alkalimengen behandelt werden, ohne daß Veränderungen auftreten (60).

Dagegen wird es in vitro leicht durch proteolytische Enzyme verdaut. Da Kasein nicht denaturiert werden kann, ist häufig angenommen worden, daß es bereits denaturiert sei oder eine auseinandergefaltete Struktur besitze. Viskosität und Strömungsdoppelbrechung stimmen mit dieser Annahme überein (60). Da die Denaturierung eines Proteins von einer starken Zunahme seines negativen spezifischen Drehwertes begleitet wird, wurde für durch Superzentrifugieren abgetrenntes natives Kasein die optische Drehung gemessen. Die Werte waren identisch mit dem Kasein, das durch Fällung mit Säure und Behandlung mit Alkali hergestellt wurde. Die Drehwerte beider Kaseinlösungen blieben auch nach dem Erhitzen unverändert.

C. Ovalbumin

Ovalbumin als ein Sphäroprotein bildet den Hauptbestandteil des Eiklars. Im Gegensatz zu den Globulinen ist es außer in Neutralsalzlösungen in reinem, elektrolytfreiem Wasser löslich. Das kristallisierte Eialbumin enthält 0,10–0,12% Phosphor als integrierenden Bestandteil (79) und etwa 3% Kohlehydratgehalt. Denaturiertes Eialbumin enthält im Gegensatz zum nativen reaktive SH-Gruppen (6), (7). Bei Hitzeeinwirkung koaguliert Ovalbumin. Obwohl es gut kristallisiert, ist es keine homogene Substanz. Elektrophoretische Untersuchungen haben bewiesen, daß es zumindest aus zwei Fraktionen besteht, der A_1- und der A_2-Komponente (85), (88). Freie, endständige Aminogruppen konnten im Ovalbumin – im Gegensatz zu anderen Albuminen – nicht nachgewiesen werden.

II. Versuchsmethode

Zunächst mußte geprüft werden, ob während der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Fibrin, Kasein und Albumin ein Teil des H_2O_2 durch oxydierbare Gruppen im Eiweißmolekül reduziert wird. Die Menge an reduziertem H_2O_2 wird durch einen Vergleich des dem Versuch zugegebenen Peroxyds mit der Summe des zersetzten und nichtzersetzten Anteiles ermittelt. Da Titrationen nur Aussagen über die noch unzersetzte Menge an H_2O_2 gestatten und es offenbleibt, ob der übrige Teil quantitativ katalytisch zersetzt oder teilweise durch oxydierbare Gruppen reduziert wurde, haben wir eine volumetrische Methode angewandt. Sie gibt Aufschluß über die tatsächlich zersetzte Menge an H_2O_2. Der unzersetzte Anteil wird außerdem durch Jodtitration ermittelt.

Bei einer Titration wird die Reaktion nach verschiedenen Zeiten mit 33%iger H_2SO_4 sistiert. Dabei koaguliert das Eiweiß und schließt einen erheblichen Anteil an Peroxyd ein. Um es davon zu befreien, ist ein wiederholtes Zentrifugieren, Dekantieren und Auswaschen mit Wasser notwendig. Die gasvolumetrische Methode ist der titrimetrischen überlegen, der methodische Fehler ist klein.

Bei dem gasvolumetrischen Verfahren wird das entwickelte Volumen Sauerstoff gemessen. Gleichmäßiges Schütteln des Reaktionsgefäßes ist erforderlich, um Sauerstoffübersättigung der Lösung auszuschalten.

Das Meßgerät besteht aus einem zylinderförmigen Reaktionsgefäß *R* von etwa 40 ml Inhalt, das einen durch Schliff verbundenen Tropftrichter *Tr* trägt (Abb. 1).

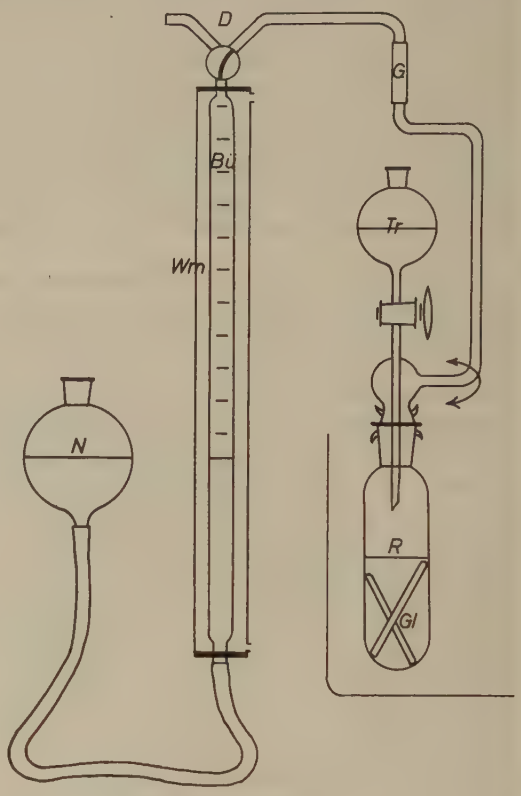


Abb. 1. Meßgerät 1 : 4,5

Es hängt in einem Wasserthermostaten, welcher auf 20° C ± 0,3° gehalten wird[1]). In die Kappe des Reaktionsgefäßes ist ein Gasableitungsrohr für den entwickelten Sauerstoff eingeschmolzen, das durch eine kurze Gummiverbindung *G* an die Bürette *Bü* angeschlossen ist. Zwischen dem Gasableitungsrohr und der Bürette liegt Dreiwegehahn *D*. Die auf 0,05 ml geeichte Bürette ist von einem thermokonstanten (20° C) Wassermantel *Wm* umgeben. Als Sperrflüssigkeit in der Bürette dient Brodiesche Lösung *Br*. Um die Wirkung des Schüttelns zur Aufhebung der Sauerstoffübersättigung der Lösung zu erhöhen, befinden sich im Reaktionsgefäß einige Glasstäbe *Gl*.

Eine Lösung mit bekanntem Gehalt an H_2O_2, welcher zuvor mit n/10 $Na_2S_2O_3$ ermittelt war, wurde in das Reaktionsgefäß pipettiert. Sodann wurde nach Temperaturausgleich die Eiweißlösung, welche vor Beginn des Versuches einige Minuten bei 20° C gehalten wurde, durch den Tropftrichter in das Reaktionsgefäß

[1]) Heizelement, Umwälzpumpe, Wasserkühler und Kontaktthermometer mit Elektronenrelais der Firma B. Braun-Melsungen.

eingeführt. Die Aufnahme der Zersetzungskurve beginnt mit dem Öffnen des Hahnes am Tropftrichter. Zur selben Zeit ist der Dreiwegehahn, der beim Anfügen des Reaktionsgefäßes die Verbindung zur Außenluft herstellt, auf Verbindung mit der Bürette geschaltet worden. In diesem Augenblick wird das Reaktionsgefäß, das mit einem Exzenter verbunden ist, in drehende Hin- und Herbewegung versetzt. In Intervallen von 5–15 Minuten wird das Volumen des entwickelten Sauerstoffes abgelesen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der unzersetzte Anteil an H_2O_2 durch Jodtitration bestimmt. Unter anhaltendem Schütteln wurde durch den Tropftrichter 33%ige Schwefelsäure eingeführt und die Reaktion sistiert. Das Eiweißkoagulum wurde solange zentrifugiert, dekantiert und gewaschen, bis es bei Zugabe von KJ und Ammoniummolybdat rein weiß blieb. Von der dekantierten klaren Flüssigkeit wird ein aliquoter Teil mit KJ und einigen Tropfen Ammoniummolybdat als Katalysator versetzt. Aus einer Mikrobürette, die ein Ablesen auf 0,01 ml gestattet, wird mit n/10 $Na_2S_2O_3$ und Stärke als Indikator titriert.

Die benutzten H_2O_2-Lösungen wurden aus Perhydrol hergestellt. Die molare Konzentration lag im allgemeinen bei 0,5. Die Eiweißlösungen waren etwa 1–7%ig. Zur Herstellung und Verdünnung aller Lösungen wurde redestilliertes Wasser (Leitfähigkeit $4 \cdot 10^6$) verwendet. Die Reaktionsgefäße wurden zu Beginn der Versuche ausgedämpft.

„Fibrin reinst" aus Ochsenblut sowie „Kasein vitaminfrei" waren im Handel erhältlich. Ovalbumin wurde aus dem Albumen ovi siccum durch Fällung mit Ammonsulfat (78) dargestellt, umkristallisiert und dann durch Dialyse gereinigt. Fibrin wurde in KOH von 1‰ bei 37° C innerhalb 12 Stunden gelöst. Kasein wurde in NaOH bei p_H 8,7 bei 0° C und das Ovalbumin in redestilliertem Wasser bei 0° C innerhalb 12 Stunden gelöst.

Wie sich gezeigt hat, verhalten sich gepufferte und ungepufferte Ansätze gleich; die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlerbreite von 1,3%. Die Proteine reichen zur Pufferung aus.

p_H-Messungen wurden mit der Platin-Wasserstoffelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode durchgeführt. Zu Beginn der Versuche wurde geprüft, ob die Sättigung der Eiweißlösung mit Wasserstoff die Versuchsergebnisse ändert. Die mit H_2 gesättigten Ansätze stimmen mit den Kontrollversuchen überein.

Die Fehlerbreite wurde mittels der Jodionenkatalyse des H_2O_2 geprüft, diese ist einwandfrei eine Reaktion erster Ordnung (89). Die Wertepaare stimmten quantitativ überein. Im Gegensatz zu Walton (89) wurde bei unseren Versuchen bei Zusatz von Alkali keine Verzögerung der Reaktion und keine Änderung der Reaktionsordnung beobachtet.

Die Versuche liefern konstante Werte für K mit einem mittleren Fehler des Mittelwertes von $\pm$ 1,3%.

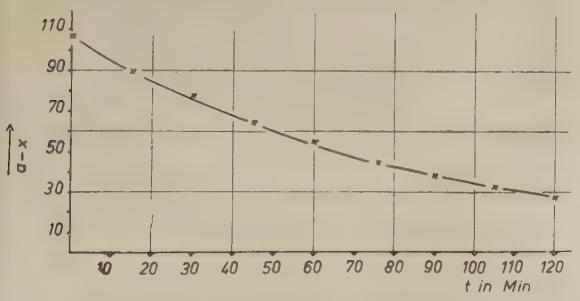


Abb. 2. H_2O_2-Zerfall durch Jodionen

Reproduzierbarkeit: Zwei unter gleichen Bedingungen angestellte Versuche mit derselben Eiweißlösung ergeben übereinstimmende Zahlen und gestatten eine quantitative Auswertung der Resultate (Abb. 3): 20 ml Fibrinlösung 0,95% ig + 1 ml (= 340 mg) H_2O_2; p_H = 11,9.

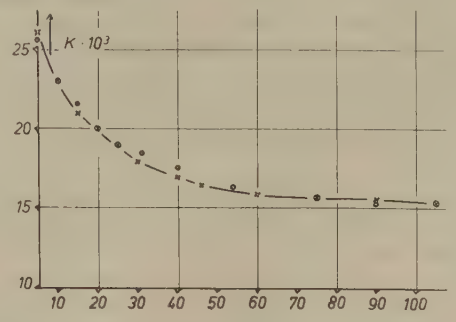


Abb. 3. Fibrin. Vergleich zweier unter analogen Bedingungen ausgeführter Versuche

Wurden die gleichen Versuche nach einiger Zeit wiederholt, entweder mit der bei 0° C länger aufbewahrten Eiweißlösung oder mit einer neuen, unter den gleichen Bedingungen angesetzten Lösung, so ließen sich meist die relativen Werte, nicht aber die Absolutwerte reproduzieren. Abweichungen bis zu 20% wurden beobachtet, welche auf eine Änderung der Feinstruktur der Proteine zurückzuführen sind. Eiweißlösungen altern. Die unterschiedlichen Absolutwerte zwischen zwei Lösungen desselben Proteins, die bei sorgfältigem Innehalten der äußeren Bedingungen hergestellt waren, lassen sich nur unter Annahme unbekannter Strukturänderungen erklären. Offenbar treten selbst bei sorgfältiger Darstellung anscheinend identischer Eiweißlösungen noch unkontrollierbare Veränderungen ein.

III. Reduktion von Peroxyd als Nebenreaktion

Beim Fibrin, Kasein und Albumin wurde zuvor untersucht, inwieweit reaktive Gruppen durch Wasserstoffperoxyd oxydiert werden. Hierzu wurde ermittelt, ob die Gesamtmenge an H_2O_2 quantitativ wiedergefunden wird 1. bei Sistieren mit H_2SO_4 zur Zeit des Zusammentreffens von Katalysator und Peroxyd und 2. bei Sistieren nach einer bestimmten Zersetzungsdauer. Der Fehlbetrag ist durch oxydierbare Eiweißgruppen verbraucht worden. Versuchsergebnisse zeigen: Beim Fibrin wird von dem ursprünglich zugegebenen H_2O_2 nichts verbraucht. Für den sofort sistierten Ansatz wird die zugesetzte Menge an H_2O_2 quantitativ wiedergefunden. Für den nach 90 Min. Reaktionsdauer sistierten Ansatz liefert die Summe von unzersetztem H_2O_2 und zersetztem H_2O_2 bis auf 0,23 bis 0,55% die ursprüngliche Menge. Die Differenz liegt innerhalb der Fehlerbreite.

Erhitztes Fibrin verhält sich analog.

Daraus kann geschlossen werden, daß im Fibrin keine oxydierbaren Gruppen unter vorliegenden Verhältnissen H_2O_2 reduzieren.

Im Gegensatz zum Fibrin wird vom Kasein ein geringer Teil des H_2O_2 sofort reduziert, proportional der vorhandenen Eiweißmenge. Beim Verdoppeln der Eiweißkonzentration wird die zweifache Menge an H_2O_2 reduziert. Im weiteren Verlauf findet keine Reduktion mehr statt, es geht dann lediglich eine katalytische Zersetzung des Peroxyds vor sich.

Erhitztes Kasein verhält sich analog.

Abweichend von Fibrin und Kasein verhalten sich erhitzte und nicht erhitzte Lösungen von Ovalbumin verschieden.

Die Ergebnisse zeigen, daß wie beim Kasein auch beim Albumin ein geringer Teil des H_2O_2 reduziert wird.

Übereinstimmend mit Kasein ist auch beim Albumin die Menge des reduzierten H_2O_2 proportional der Eiweißkonzentration. Deutliche Unterschiede zeigen sich aber bei erhitztem und nicht erhitztem Albumin. Durch Erwärmen koaguliertes und danach durch Alkali peptisiertes Albumin reduziert die doppelte Menge wie das nicht erhitzte Eiweiß.

Übereinstimmend mit Kasein wird nur im Augenblick des Zusatzes ein Teil des H_2O_2 reduziert. Während der zweistündigen Reaktionsdauer danach läuft eine reine katalytische Zersetzung ab. Nicht erhitztes Albumin zersetzt kein H_2O_2.

Zusammenfassend können wir sagen: Kasein und Albumin enthalten Gruppen, die sogleich beim Zusammentreffen mit Peroxyd oxydiert werden.

Erhitztes und nicht erhitztes Kasein verhalten sich analog. Demgegenüber wird beim Albumin durch die erhitzte Lösung doppelt so viel H_2O_2 reduziert wie durch das nicht erhitzte Eiweiß. Der gesamte volumetrisch meßbare Reaktionsverlauf ist dann eine reine katalytische Zersetzung, nicht beeinflußt von anderen chemischen Reaktionen.

Welche Gruppen von Kasein und Albumin oxydiert werden, ist nicht bekannt.

IV. p_H-Abhängigkeit

Die p_H-Wirkung auf den H_2O_2-Zerfall durch Fibrin und Kasein wird in einem Bereich von 8,5–14 gemessen. Unterhalb von p_H 9 nimmt die Zersetzung rasch ab.

Fibrin. 6 g Fibrin reinst werden in 294 g Kalilauge von 1‰ bei 37° C gelöst, p_H 12,2. Von diesem Fibrinsol werden für jede Messung 25 ml entnommen und mit KOH eingestellt; p_H-Werte unter 12,2 werden durch Dialyse gegen redestilliertes Wasser eingestellt. – 20 ml eines jeden Ansatzes werden mit 336,6 mg H_2O_2 versetzt.

Kasein. 12 g Kasein vitaminfrei werden in 188 g 1 n Natronlauge bei 0° C gelöst. Das opaleszente Sol hat ein p_H von 8,5. Für jeden Versuch werden 25 ml Kasein entnommen und mit KOH eingestellt. Dann werden zu

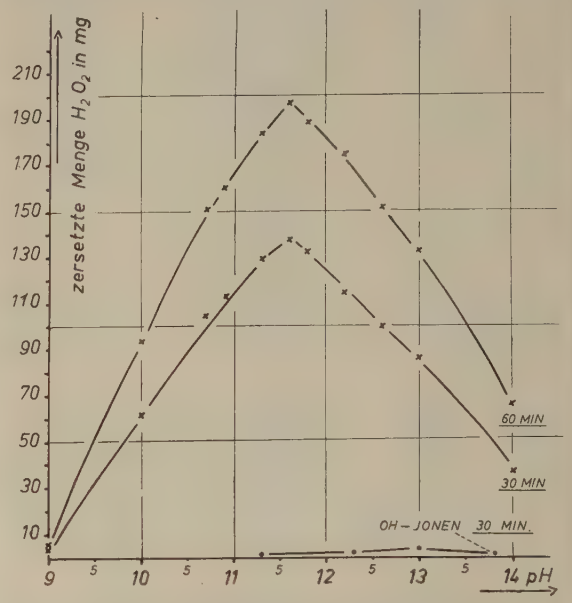


Abb. 4. Fibrin. p_H-Maximum der H_2O_2-Spaltung bei p_H 11,6. OH-Ionen zur Kontrolle

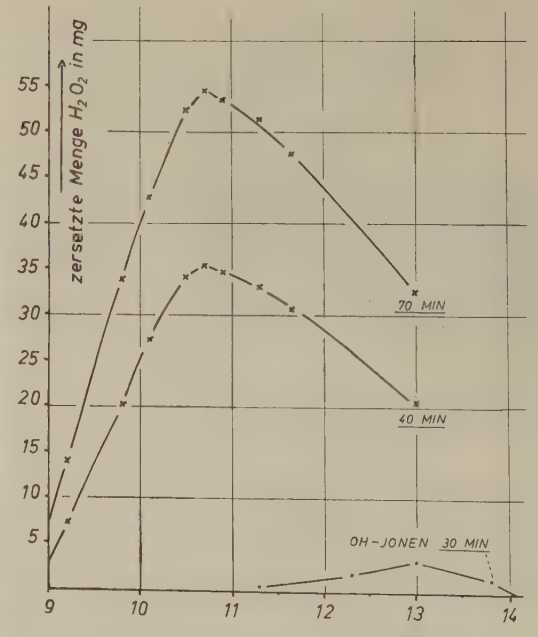


Abb. 5. Kasein. p_H-Maximum der H_2O_2-Spaltung bei p_H 10,7. OH-Ionenkatalyse zur Kontrolle

20 ml eines jeden Ansatzes 335 mg H_2O_2 zugefügt, wovon jedesmal 21,2 mg H_2O_2 unmittelbar beim Zusammentreffen von Eiweiß und Peroxyd vom Protein reduziert werden, so daß im Endeffekt 313,7 mg H_2O_2 in die katalytische Reaktion eingehen.

Die zersetzte Menge H_2O_2 in mg wird für Fibrin nach einer Reaktionsdauer von 30 und 60 Minuten bestimmt in einem p_H-Bereich von 8,5–14,0, für Kasein nach einer Reaktionsdauer von 40 und 70 Minuten zu einem p_H-Bereich von 8,5–13,0 (Abb. 4 u. 5).

Der Verlauf der Kurven zeigt ein ausgeprägtes Maximum, für Fibrin bei p_H 11,6, für Kasein bei p_H 10,7.

Im neutralen Bereich wird H_2O_2 durch Fibrin und Kasein nicht gespalten. OH-Ionen beschleunigen die Zersetzung mit zunehmender Konzentration aber nicht unbegrenzt.

Da bekanntlich OH-Ionen allein die Zersetzung von H_2O_2 beschleunigen (59), wurden Leerversuche mit der gleichen Menge Kalilauge ohne Protein durchgeführt. Bei p_H 13 wurde eine maximale Zersetzung festgestellt. Nach 30 Minuten werden aber im Maximum, bei p_H 13, nur 3,3 mg H_2O_2 zersetzt. Noch höhere OH-Konzentration hemmt die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder. Bei p_H 13,8 werden nach 30 Minuten nur noch 1,44 mg H_2O_2 zerlegt. Auch mit sinkender Konzentration nimmt die Wirksamkeit der OH-Ionen rasch ab. Bei p_H 10 ist die Zersetzung völlig gehemmt. Diese Versuche zeigen, daß die H_2O_2-Spaltung durch Proteine kaum durch die OH-Ionenkatalyse beeinflußt wird.

Die Tatsache, daß Fibrin und Kasein im physiologischen p_H-Bereich keine zersetzende Wirkung auf H_2O_2 ausüben, ist außerdem ein Beweis, daß die verwendeten Proteine nicht durch mitgerissene Katalase verunreinigt sind. Katalase hat ein breites Wirkungsoptimum am Neutralpunkt, also in einem Bereich, in welchem Fibrin und Kasein inaktiv sind (15), (73). Sörensen (77) fand bei Leberkatalase ein Optimum bei 6,8.

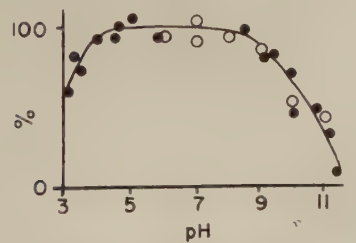


Abb. 6. Katalyse. H_2O_2-Spaltung in Abhängigkeit von der p_H-Zahl nach Chance (25)

Katalase ist empfindlicher für Veränderungen auf der sauren als auf der alkalischen Seite (76). Chance (25) hat den Einfluß in einem p_H-Bereich von 3–11,4 gemessen und ebenfalls ein breites Maximum von p_H 4 bis 8,5 gefunden.

Von Bredig wurde beim Platin (17) und Gold (18) ein deutliches Wirkungsoptimum im stark alkalischen Bereich nachgewiesen. Bei konstanter Platinmenge steigt die Geschwindigkeit aber nicht unbegrenzt an, wenn die OH-Ionenkonzentration erhöht wird, sondern sie geht durch ein Maximum bei p_H 12,5 (Abb. 7).

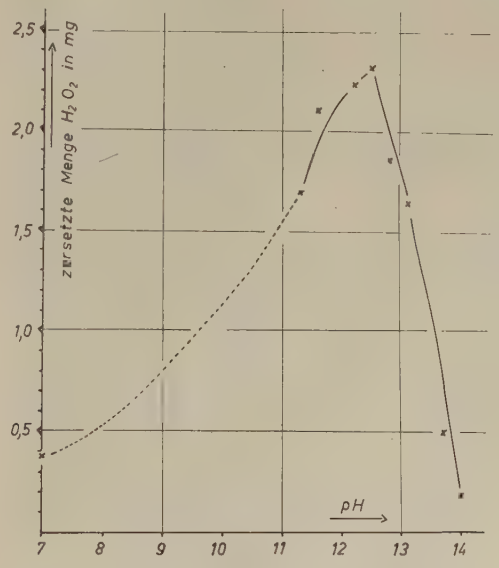


Abb. 7. Platinsol. p_H-Maximum 12,5. Von Bredig gemessene und umgerechnete Werte. Von p_H 11,3 bis 7,0 liegen keine Werte vor, der Verlauf dieses Teiles ist gestrichelt

Zusammenfassend ist festzustellen: Die verschiedenen Katalysatoren haben ein spezifisches Maximum des p_H-Wertes. Kasein, Fibrin, Platin und OH-Ionen zeigen ein Maximum im stark alkalischen Bereich. Im physiologischen Gebiet sind sie unwirksam. Im Gegensatz dazu hat die Katalase ein breites Maximum um den Neutralpunkt herum; im optimalen Zersetzungsbereich der verwendeten Eiweißstoffe dagegen ist ihre Wirkung gehemmt.

Im Verhältnis zur Katalase haben die untersuchten Proteine eine geringe Aktivität. Katalase wirkt 10^6mal stärker auf H_2O_2 als Fibrin. Aus Abb. 8 kann die verschiedene Lage der Maxima entnommen werden. Dagegen ist die absolute Höhe dieser Maxima auf Grund der starken Unterschiede der

Wirksamkeit nicht maßstabgerecht wiedergegeben.

Ein Vergleich zwischen den bisher vorliegenden Angaben über die Katalaseaktivität und den von unseren Proteinen gemessenen

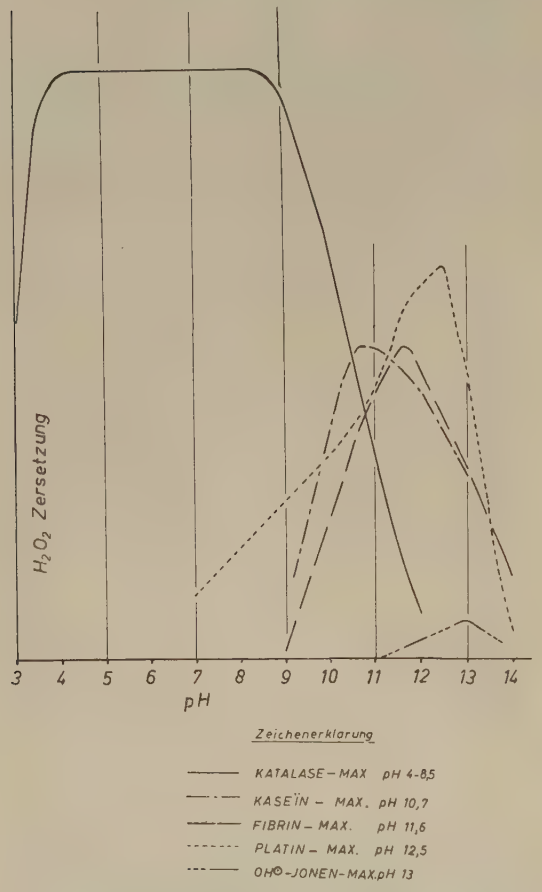

H_2O_2 Zersetzung
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
pH
Zeichenerklärung
KATALASE – MAX pH 4-8,5
KASEÏN – MAX. pH 10,7
FIBRIN – MAX. pH 11,6
PLATIN – MAX. pH 12,5
$OH^{\ominus}$-JONEN-MAX. pH 13

Abb. 8. p_H-Abhängigkeit der H_2O_2-Spaltung durch verschiedene Katalysatoren

ist nur bedingt möglich. Das Maß für die Katalaseaktivität bei optimaler Azidität von p_H 6,8 wird nach v. Euler (33) wie folgt definiert:

$$\text{Kat. } f = \frac{\text{Reaktionskonstante } K}{g \text{ Enzym in 50 ml}} .$$

v. Euler (35) kommt hiernach zu Kat. f-Werten von 18500–43000. Mit dieser Formel erhalten wir beim Fibrin einen Aktivitätswert von 0,02–0,03.

Nach v. Euler gilt die Formel aber nur für 0,005–0,015 molares H_2O_2. Bei unseren Versuchen wurden höhere Konzentrationen – im allgemeinen 0,5 molar – verwendet.

Der Kat. f-Wert von kolloidem Platin beträgt rund 40, der von Hämin rund 5 (34).

Hervorzuheben ist die Tatsache, daß die Proteine im nativen Zustand nicht in der Lage sind, den H_2O_2-Zerfall zu katalysieren. Es kann daraus geschlossen werden, daß erst die denaturierende Wirkung von Alkali auf das native Protein aktive Zentren im Eiweißmolekül zugänglich macht.

In bezug auf Fibrin stützen sich diese Ausführungen auf die von Bailey (13) und und Hawn (48) erhaltenen Resultate, nach welchen das aus Fibrinogen gewonnene Fibrin nicht denaturiert ist (27), (38), (39); Fibrin ist demnach ein natives Eiweiß. Bei der Auflösung des Fibrins in KOH von 1‰ (p_H ungefähr 12,2) müssen wir aber eine Änderung der Struktur annehmen, die es gerechtfertigt erscheinen läßt, hierfür den Begriff der Denaturierung anzuwenden. Aus unseren Ergebnissen wird geschlossen, daß beim Entfernen der OH-Ionen durch Dialyse aus dem Fibrinatsol von p_H 12,2 eine Rückwandlung stattfinden kann. Möglicherweise nimmt das durch OH-Ionen denaturierte Fibrin im Laufe der p_H-Änderung von 12 auf 7 wieder eine Struktur an, die im wesentlichen der α-Form des nativen Moleküls entspricht[2]).

Beim Kasein stehen unsere Ergebnisse im Widerspruch zu denen von McMeekin (60). Nach McMeekin kann Kasein nicht denaturiert werden, da es schon im nativen Zustand entfaltet oder desaggregiert ist. Wir fanden auch beim Kasein mit Alkali eine Veränderung der Fähigkeit zur Peroxydzersetzung und können folgern, daß irgendeine Umwandlung in der Struktur stattfindet. Welcher Art sie ist, bleibt zu untersuchen.

V. Reaktionsverlauf

Über den Reaktionsverlauf der Wasserstoffperoxydspaltung durch Proteine finden sich bisher keine Angaben.

Im folgenden wird versucht, eigene Meßergebnisse an Proteinen reaktionskinetisch auszuwerten. Um Vergleiche zwischen dem Reaktionsverlauf der H_2O_2-Spaltung durch Proteine und dem durch Katalase ziehen zu können, ist ein Überblick über die Reaktionskinetik der Katalase nötig mit einer Darstellung über die derzeitigen Vorstellungen zum Wirkungsmechanismus der katalatischen H_2O_2-Spaltung. Dabei werden Hinweise auf anorganische Katalysatoren wie kolloides Platin, Kupferionen sowie Aktivkohle gegeben. Die eigenen Versuche sind angeschlossen.

A. Katalase (Platin, Kupferionen und Aktivkohle).

[2]) Nach freundlicher privater Mitteilung von Prof. Dr. L. Pauling, Pasadena.

Nach den grundlegenden Arbeiten von O. Warburg und Keilin zeigte Zeile (98), daß Katalase als wirksame Gruppe eine komplexe Eisenverbindung des Porphyrins, ein Hämin, enthält. Das Eisen liegt in der Katalase dreiwertig vor. Stern (82) konnte nachweisen, daß es sich um ein Proto-Hämin handelt. 1937 gelang die Kristallisation der Katalase aus Rinderleber (83); ihr IEP liegt bei p_H 5,7. Seither sind eine Reihe von Katalasen kristallin dargestellt worden. Das Molekulargewicht von Katalasen verschiedener Herkunft (1), (84), (22) ergibt sich aus nahezu übereinstimmenden Sedimentationskonstanten zu 240000. Aus dem Verhältnis von Teilchengröße und Hämingehalt enthält Pferdeleber-Katalase drei, Erythrocyten- und Bakterien-Katalase vier Moleküle Hämin.

Kinetik. Die ersten Angaben über Katalase stammen von Senter (76). Er hat seine Versuchszahlen mit der Methode der $KMnO_4$-Titration gewonnen und nach der Gleichung für eine Reaktion 1. Ordnung für H_2O_2 unter 1/90 n bei $t = 0°$ C. Unter anderen Bedingungen erhielt Senter eine Abweichung. Dieser Gang der Reaktionskonstanten ist später bestätigt worden. Nach v. Euler und Josephson (35) wird eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Substratkonzentration beschrieben. Die schädigende Wirkung von H_2O_2 auf Katalase hat zur Folge, daß während der Reaktion die Geschwindigkeit der Spaltung abnimmt (35). Bei höherer H_2O_2-Konzentration tritt die Inaktivierung schneller ein als bei niederer Konzentration. Theorell erklärt dieses Absinken dadurch, daß einmal auf Grund der angewandten hohen Verdünnung der Katalase ein erheblicher Teil davon an den Glaswänden adsorbiert wird. Zum anderen werden die wenigen Katalasemoleküle, die einen großen H_2O_2-Überschuß über lange Zeit spalten müssen, zum Teil inaktiviert (86), (16).

Bei Anwendung von niederen Enzymkonzentrationen fand zu Anfang der Reaktion ein schnelles, später ein langsames Absinken der Konstanten statt. Wurde dagegen die Katalasekonzentration auf das 40-fache erhöht, so zeigt sich nur ein unerhebliches Abfallen.

Lück (57) findet, daß die Adsorption des Enzyms an Tricalciumphosphat keinen wesentlichen Einfluß hat und (58) daß eine Abhängigkeit der Reaktionskonstanten von der zugesetzten H_2O_2-Menge bestehen kann, aber nicht zu bestehen braucht.

Die Platinkatalyse und die Kupferionen-Katalyse des Wasserstoffperoxyds sind Prototypen einer Reaktion 1. Ordnung.

Tabelle 1.

H_2O_2-Spaltung durch kolloides Platin in neutraler Lösung [nach Bredig (17)]

t in min	0,4343 K	
	1/22 g H_2O_2	1/48 g H_2O_2
10	0,0097	0,0100
20	0,0099	0,0101
30	0,0101	0,0097
40	0,0104	0,0093
50	0,0103	0,0091

Bei Alkalizusatz steigt die Konstante während eines Versuches etwas an.

Nach D'Ans und Mattner (30) wird bei sehr kleinen Katalysatormengen ein Fallen der Konstanten mit der Zeit verzeichnet, womöglich durch partielle Vergiftung.

Der Wirkungsmechanismus der katalatischen H_2O_2-Spaltung wurde früher als Kettenreaktion diskutiert (43), (44), (67).

Haber und Willstätter (43) nehmen einen Valenzwechsel am Hämineisen an nach:

$$1.\ H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow OOH + Fe^{2+} + H^+$$
$$2.\ OOH + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH + H_2O$$
$$3.\ OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OOH.$$

Nach Theorell (86) und Chance (24) ist auf Grund von Berechnungen über die Häufigkeit der wirksamen Zusammenstöße zwischen Katalase und H_2O_2-Molekülen die Diskussion einer Kettenreaktion hinfällig.

Keilin und Hartree (50) nehmen einen raschen Wertigkeitswechsel des Eisens ohne Kettenreaktion an:

$$1.\ 4\,Fe^{3+} + H_2O_2 = 4\,Fe^{2+} + 4\,H^+ + 2\,O_2$$
$$2.\ \underline{4\,Fe^{2+} + 4\,H^+ + O_2 = 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O}$$
$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

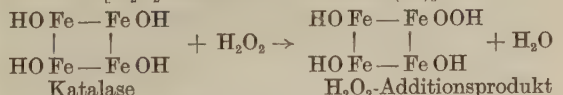
Gegen diese Hypothese wurde (93), (30) unter anderem die fehlende Lichtempfindlichkeit der CO-Hemmung eingewendet, welche als Beweis für die Wirkung zweiwertigen Eisens gilt.

Gegenwärtig lassen sich auf Grund des spektroskopischen Nachweises eines Enzym-Substratkomplexes von Chance (23) alle Reaktionen der Hydroperoxydasen ohne Kettenreaktion und Ferri-Ferro-Zyklus erklären. Theorell (86) diskutiert unter der Annahme, daß Katalase in der Zelle peroxydatische Funktionen ausübt, folgende Möglichkeit:

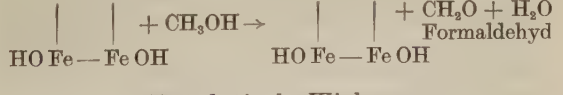
Nach Chance (23) wird zunächst ein Molekül H_2O_2 von einem Molekül Katalase gebunden. Das Peroxyd wird an eines der dreiwertigen Eisenatome angelagert. Diese Enzym-Substrat-Verbindung reagiert in Gegenwart oxydierbarer organischer Substanzen – wie niedere Alkohole oder Ascorbinsäure – peroxydatisch, indem sie diese oxydiert. Erst bei einem Überschuß an H_2O_2 reagiert die Katalase-Peroxyd-Verbindung mit einem weiteren Mol H_2O_2 katalatisch. Nach Theorell wird das zweite Mol H_2O_2 an eines der drei restlichen Eisenatome der Katalase gebunden, und die Abspaltung des Sauerstoffs erfolgt durch intramolekulare Umlagerung. Es ist bemerkenswert, daß bei der Katalase die mit großer Geschwindigkeit ablaufende katalatische Wirkung unter physiologischen Bedingungen wahrscheinlich keine Bedeutung hat.

Peroxydatische und katalatische Wirkung der Katalase nach Theorell (87).

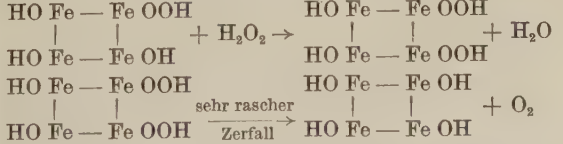
Primäre Reaktion
[H_2O_2-Katalase von Chance (25)]



Peroxydatische Wirkung



Katalatische Wirkung



Eisen ist nicht notwendig, wenn man der Auffassung von Brinkmann (19), (20) folgen würde. Brinkmann formuliert den Peroxydzerfall durch Aktivkohle fol-

gendermaßen: Zunächst erfolgt ein Ionenaustausch zwischen einer OH-Gruppe der Kohleoberfläche und einem OOH-Ion der Lösung. Diese angelagerte, aktivierte OOH-Gruppe reagiert entweder mit einer anderen OOH-Gruppe oder mit einem H_2O_2-Molekül unter Rückbildung von OH und Abspaltung von O_2.

$$C]^+ OH^- + H^+OOH^- \leftrightharpoons C]^+ OOH^- + H_2O$$
$$C]^+ OOH^- + H_2O_2 \rightarrow C]^+ OH^- + H_2O + O_2$$

Das wäre ein Austausch von OH-Ionen gegen OOH-Ionen, der auch am Protein erfolgen könnte.

Eine andere Möglichkeit wäre folgende. H_2O_2 wirkt bekanntlich oxydierend als auch reduzierend. Wenn im denaturierten Eiweiß S-S-Brücken zu S-H-Gruppen verwandelt werden (42), (4), (5), (65), so könnte das Peroxyd auf folgende Art reagieren:

$$\text{I. } 2\,S{-}H + H_2O_2 = S{-}S + 2\,H_2O \quad \text{(Oxydation)}$$
$$\text{II. } S{-}S + H_2O_2 = O_2 + 2\,S{-}H \quad \text{(Reduktion)}$$
$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

Dagegen kann sprechen, daß monomeres Cystin und Cystein kein Peroxyd zersetzen.

Nimmt man an, daß ein Katalysator allgemein durch ein Deformieren der Elektronenbahnen wirkt, wie kürzlich wieder von C.-M. Schwab gezeigt wurde, so bedeutet dies: Die nativen Proteinmoleküle sind nach außen hin neutral und unwirksam zur Peroxydatzersetzung. Stört man das native Gefüge durch Einwirken von Wärme und Alkali und verändert so das native Molekül – wie an einer Reihe von anderen Eigenschaften zu erkennen ist – in bestimmter Weise, so könnte dieses denaturierte Protein dann als Acceptor oder Donator für Elektronen wirken, also auch H_2O_2 katalytisch zersetzen.

VI. Fibrin, Kasein, Ovalbumin

Bei der untersuchten Spaltung von H_2O_2 durch Proteine ergibt sich Übereinstimmung zwischen Kasein und Fibrin, indem beide den Zerfall im alkalischen Gebiet katalysieren. Ovalbumin dagegen zeigt im basischen Bereich keinen zersetzenden Effekt, es wird erst nach Hitzedenaturierung im IEP und anschließende Peptisation durch Alkali katalytisch wirksam.

Die Reaktionsordnung in Versuchsreihen nach der Gleichung für eine Reaktion 1. Ordnung ausgewertet ergibt in manchen Fällen eine befriedigende Konstanz. In der Mehrzahl der Versuche jedoch zeigen die Werte für K eine Abweichung. Dieser Gang der Konstanten äußert sich bei Fibrin und Kasein im Gegensatz zum Albumin in einem Abfall der K-Werte mit Fortschreiten der Reaktion. Beim Albumin steigt die Konstante zunächst an und geht durch ein Maximum.

1. Fibrin

Die Abnahme der Peroxydkonzentration mit der Zeit verläuft exponentiell bezogen auf das Peroxyd, wie es einer Reaktion 1. Ordnung entspricht, Abb. 9: 15 ml Fibrinat 2,5% + 5 ml Aqua redest. + 1 ml (334,9 mg) $H_2O_2 \cdot p_H = 12$.

Ein exakter Verlauf einer Reaktion 1. Ordnung wurde ausschließlich bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis erreicht. Dieses beträgt 20 ml eines 2–3%igen Fibrinsols + 1 ml (300 ± 35 mg) H_2O_2. Mehrfach angesetzte Versuchsreihen mit diesem Konzentrationsverhältnis zeigen aber neben befriedigend konstanten K-Werten auch wiederholt einen mehr oder minder starken Abfall. Das bedeutet, daß bei diesen Versuchsbedingungen die Reaktion 1. Ordnung voll erfüllt sein kann.

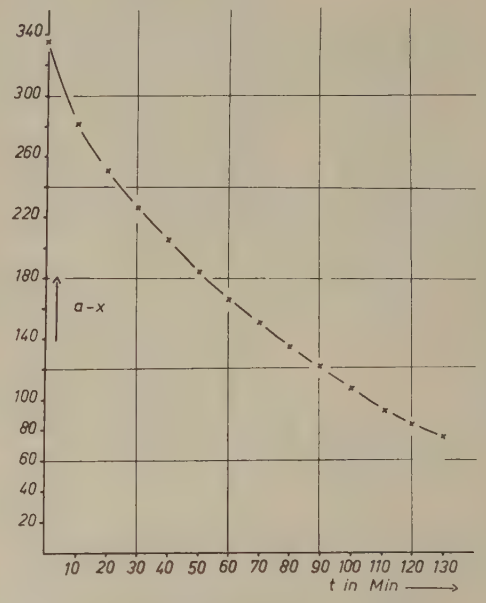


Abb. 9. H_2O_2-Spaltung durch Fibrin

In allen untersuchten Fällen, in denen der Quotient von Katalysator und- Peroxydkonzentration von den oben angegebenen Bedingungen abweicht, wurde ein Abfall der Reaktionskonstanten beobachtet, wie er auch bei der Katalase beschrieben wird.

Um zu prüfen, in welchem Umfang der Reaktionsverlauf und der Grad der Wirk-

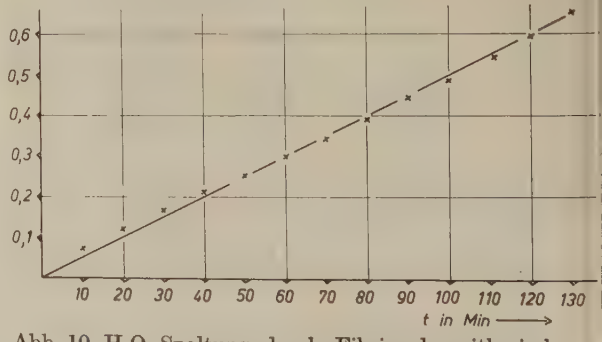


Abb. 10. H_2O_2-Spaltung durch Fibrin; logarithmische Zersetzungskurve

samkeit von dem Quotienten Katalysator zu Peroxyd abhängt, wurde die Konzentration beider Versuchspartner variiert.

Zunächst wurde in einer Anzahl von Versuchsreihen bei konstanter Eiweißkonzentration der H_2O_2-Gehalt variiert. Der Quotient Katalysator zu Peroxyd von 20 ml Fibrinat 2–3%ig + 300 ± 35 mg H_2O_2 ergibt wiederum einen befriedigenden Verlauf nach der Reaktion 1. Ordnung. Bei allen übrigen Quotienten zeigt sich ein Abfall der Konstanten.

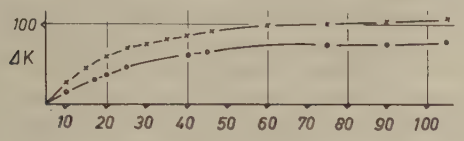


Abb. 11. Fibrin. Abfall der Konstanten mit Fortschreiten der Reaktion

Die Aktivität ist bei Anwendung kleiner H_2O_2-Mengen größer als bei Zusatz höherer Peroxydkonzentrationen, möglicherweise durch oxydierende Wirkung hoher H_2O_2-Konzentrationen. Dieser Erklärung steht gegenüber, daß gerade bei Anwendung niederer Anfangskonzentrationen ein rascher Abfall der Konstanten beobachtet wird. Bei hohen Anfangskonzentrationen ist der Abfall wider Erwarten gering.

Bei einer Anfangskonzentration von 81,8 mg H_2O_2 sind die Konstanten nach 75 Minuten Versuchsdauer um fast 80% gegenüber dem ersten, nach 6 Minuten erhaltenen Wert verkleinert. Bei 336,6 mg H_2O_2 sind die Reaktionskoeffizienten konstant. Dagegen sinken sie bei einem Peroxydgehalt von 673,2 mg H_2O_2 nach der gleichen Zeit um etwa 55% ab (Abb. 12).

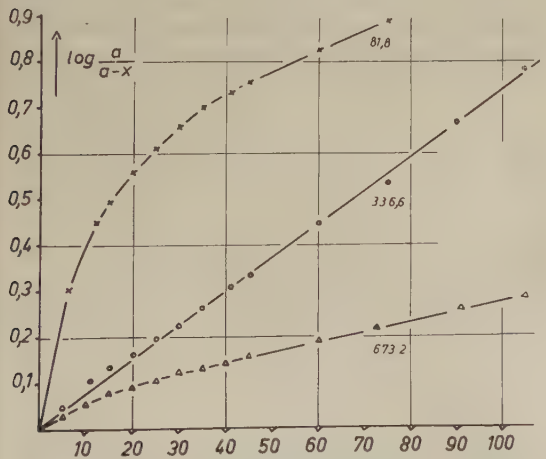


Abb. 12. Fibrin. Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration bei konstanter Eiweißmenge

Größere Aktivität wird durch steilen Verlauf der Kurve wiedergegeben. Die Krümmung zeigt die mit der Zeit abnehmende Geschwindigkeit der Spaltung an.

In der zweiten Reihe von Versuchen bleibt der Peroxydgehalt konstant, und die Eiweißproduktion wird geändert.

Diese Versuche führen naturgemäß zum gleichen Ergebnis. Bei einem Konzentrationsverhältnis von 20 ml Fibrinat 2–3%ig + 300 mg ± 35 mg H_2O_2 ergeben sich konstante Werte für K. Bei hoher Eiweißkonzentration ist die Aktivität wiederum größer.

2. Kasein

Bei Kasein ist wie beim Fibrin in manchen Fällen die Geschwindigkeit der Spaltung konstant. Die Bedingungen einer Reaktion 1. Ordnung sind dann erfüllt.

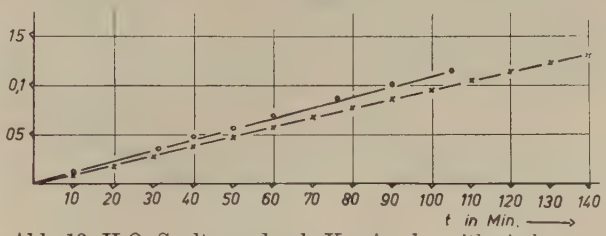


Abb. 13. H_2O_2-Spaltung durch Kasein; logarithmische Zersetzungskurve

Der Reaktionsverlauf wird aber – wie beim Fibrin – durch unkontrollierbare Faktoren beeinflußt. So zeigt sich bei vier von fünf unter gleichen Versuchsbedingungen angestellten Meßreihen ein Abfall der Werte, während nur ein Versuch konstante Werte lieferte.

Im Gegensatz zu Fibrin kann beim Kasein ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der beiden Reaktionspartner, bei welchem konstante Werte für K auftreten, nicht abgegrenzt werden.

Meist wurde ein Abfall der Reaktionskonstanten festgestellt. Und zwar zeigt sich analog zum Fibrin und zu Katalase zu Beginn eine größere Abnahme als im weiteren Verlauf (Abb. 14).

Der Reaktionsverlauf innerhalb eines Ansatzes in Abhängigkeit von der zugesetzten H_2O_2-Menge wird durch Abb. 15 veranschaulicht. Die Aktivitätsunterschiede sind gering.

Zusammenfassend ergibt sich: Fibrin und Kasein zeigen Übereinstimmungen im Reaktionsverlauf der H_2O_2-Spaltung. Abweichungen bestehen im Abfall der Konstanten und im Verhalten der Aktivität in Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration. Während beim

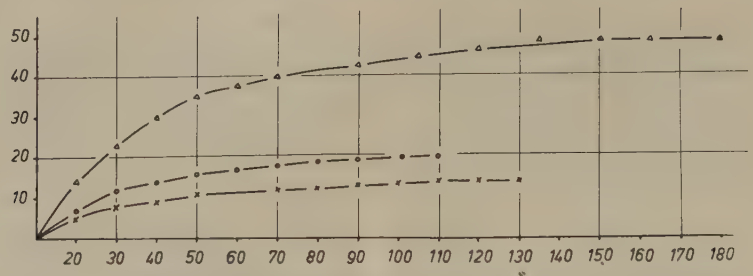


Abb. 14. Kasein. Abfall der Konstanten mit Fortschreiten der Reaktion

Fibrin der Abfall der Konstanten bei niedrigen H_2O_2-Konzentrationen stärker ist als bei hohen, zeigt sich beim Kasein gerade das umgekehrte, analog zur Katalase.

Bei Fibrin wurde bei kleiner H_2O_2-Konzentration eine relativ große Aktivität gefunden. Beim Kasein sind die Aktivitäten dagegen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen nahezu gleich.

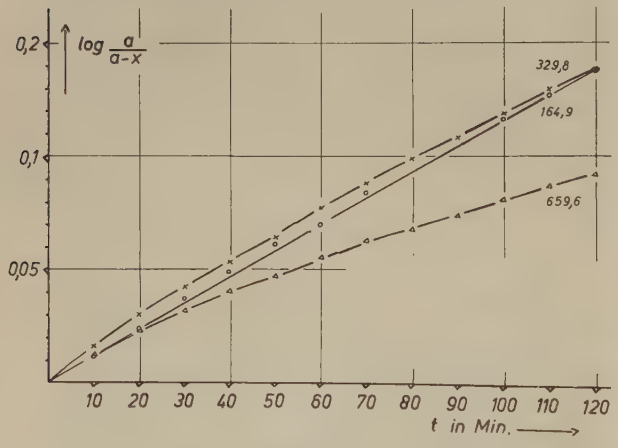


Abb. 15. Kasein. Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration bei konstanter Eiweißmenge

3. Ovalbumin

Wie Fibrin und Kasein zeigt auch Albumin keine katalytische Wirksamkeit im neutralen Bereich. Darüber hinaus ist in bemerkenswertem Unterschied zu den genannten Eiweißstoffen auch im basischen Gebiet keine H_2O_2-Spaltung nachzuweisen. Auch bei anderen denaturierenden Faktoren, wie Harnstoff, Guanidinsalze und Salicylate, durch Schütteln, Zerschäumen und UV-Bestrahlung konnte keine zersetzende Wirkung beobachtet werden.

Ausschließlich nach Hitzedenaturierung im IEP und anschließendem Auflösen des Koagulums in Alkali katalysiert das Ovalbumin die H_2O_2-Spaltung. Behandeln von Albumin mit Alkali in der Wärme dagegen genügt nicht.

Im Gegensatz zu Fibrin und Kasein werden beim Ovalbumin die reaktiven Gruppen für die H_2O_2-Zersetzung nicht durch Alkali allein freigelegt. Erst durch eine vorhergehende Hitzedenaturierung und anschließende Auflösung in Alkali werden die Peptidketten entfaltet und damit die reaktiven Gruppen zugänglich. – Diese Streckung zeigt sich auch in einer starken Spinnbarkeit des Sols.

Hier tritt der gleiche Reaktionsverlauf auf. Und zwar zeigt sich zunächst ein langsames Ansteigen der Konstanten. Die Zersetzungsgeschwindigkeit geht durch ein Maximum. Dieser Gang steht im Gegensatz zu Fibrin und Kasein und den Literaturangaben für Katalase.

Die Albuminlösung von p_H 4,7 wurde 10 Minuten in siedendem Wasserbad belassen. Das Koagulum wurde mit 1 n-KOH versetzt und weitere 10 Minuten im siedenden Wasserbad bis zur vollkommenen Peptisation und Auflösung belassen. Nach Abkühlen und Zufügen von H_2O_2 wurde die katalytische Wirksamkeit gemessen.

Bei Anwendung niedrigerer H_2O_2-Konzentrationen ist der Reaktionsverlauf der gleiche.

Auch bei Variieren der Eiweißkonzentration tritt der beschriebene Gang auf. Die Aktivität ist wenig geringer als bei Anwendung höherer Eiweißkonzentrationen.

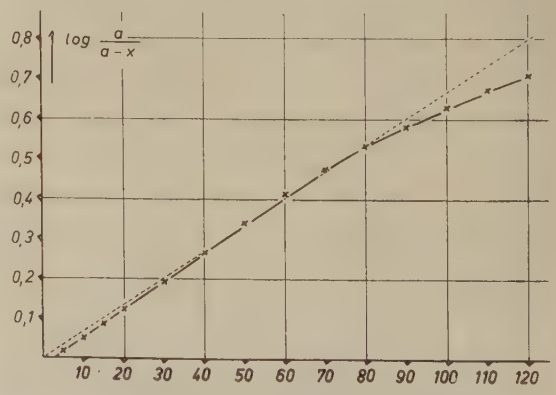


Abb. 16. Albumin. Gang der Reaktionskonstanten

VII. Einfluß denaturierender Faktoren auf Fibrin und Kasein

Nachdem wir gesehen hatten, daß Fibrin, Kasein und Ovalbumin erst nach Behandlung mit Alkali oder vorhergehender Hitzedenaturierung katalytisch wirksam werden, schien es von Interesse zu sein, auch die Einwirkung weiterer, als spezifische Denaturierungsmittel bekannter Faktoren zu prüfen. Für Ovalbumin ist eine zusätzliche Hitzedenaturierung Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit. Für Kasein und Fibrin untersuchen wir den Einfluß der Hitzedenaturierung.

Die Einwirkung von Harnstoff, Guanidinhydrochlorid, Salicylat, Zerschäumen und UV-Bestrahlung auf Kasein und Fibrin ist wie beim Ovalbumin ohne Bedeutung.

A. Hitze

1. Fibrin

Kalium-Fibrinatsol wurde erhitzt. Nach Abkühlen wurde die katalytische Wirksamkeit gemessen.

Erst im siedenden Wasserbad zeigt sich eine Inaktivierung. Vollständige Zerstörung der H_2O_2-spaltenden Wirkung wurde in keinem Fall festgestellt. Temperaturen unterhalb 45° C ergaben keine Änderung.

Übereinstimmend für hitzedenaturierte Proben gilt, daß die H_2O_2-Spaltung innerhalb eines Ansatzes einer Reaktion 1. Ordnung entspricht, und zwar unabhängig von den Versuchsbedingungen.

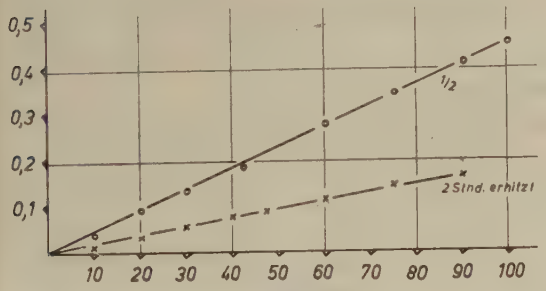


Abb. 17. Hitzedenaturiertes Fibrin; $p_H \sim 11$, konstante K-Werte

Die Aktivität des über 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzten Fibrins sinkt gegenüber dem nicht erhitzten Ansatz um etwa 80%. Nach halbstündigem Erhitzen sinkt die Aktivität um 50% ab.

2. Kasein

Während bei der Hitzedenaturierung des Fibrins eine partielle Inaktivierung nachgewiesen wurde, zeigt Kasein umgekehrt eine deutliche Wärmeaktivierung.

Bei Erhitzung auf 75–100° C wurde eine maximale Aktivierung festgestellt. Unterhalb 45° C tritt keine Wirkung ein.

In Analogie zum hitzedenaturierten Fibrin verläuft beim hitzedenaturierten Kasein die H_2O_2-Zersetzung innerhalb eines jeden Ansatzes nach der Reaktion 1. Ordnung.

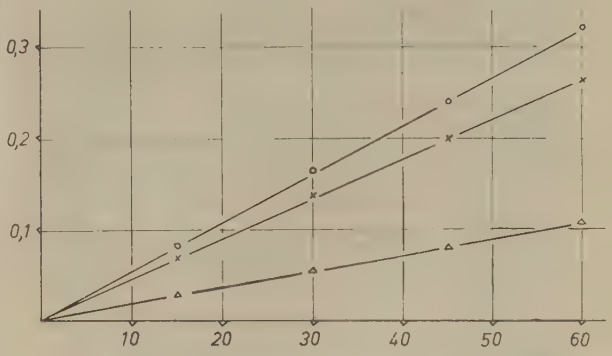


Abb. 18. Hitzedenaturiertes Kasein

$o—o$, $x—x$ = Hitzedenaturierte Proben

$\Delta—\Delta$ = Kontrolle zu $o—o$; die Steigerung zwischen $o—o$ und der Kontrolle beträgt etwa 60%.

Diese Temperaturaktivierung wurde von v. Euler und Blix auch bei Katalase beobachtet (32).

Zusammenfassend können wir sagen: Hitzedenaturiertes Fibrin und Kasein verhalten sich anders als alkalidenaturiertes. Sowohl der Reaktionsverlauf 1. Ordnung als auch die Aktivierung und die Inaktivierung bei hitzedenaturiertem Kasein und Fibrin stehen im Gegensatz zu den entsprechenden mit Alkali behandelten Proteinen. Dieser Befund bestätigt, daß der Einfluß von Wärme und Alkali unterschiedliche Strukturveränderungen hervorruft.

B. Harnstoff, Guanidinhydrochlorid, Salicylat, Zerschäumen und UV-Bestrahlung

Wie beim Ovalbumin sind auch beim Fibrin und Kasein die denaturierenden Agenzien Harnstoff, Guanidinhydrochlorid und Salicylat ohne Einfluß auf den Verlauf der H_2O_2-Spaltung.

Ebenso wurde nach Zerschäumen keine Änderung beobachtet. Fibrin und Kasein wurden im alkalischen Gebiet bei p_H 11, im sauren Gebiet bei p_H 3,5 und im IEP mit dem Glasfrittengerät nach Ostwald zerschäumt. Nach Zusammenfallen des Schaumes wurde die H_2O_2-zersetzende Wirkung der Proteine bei variiertem p_H gemessen.

Auch nach UV-Bestrahlung[3]) zeigte sich keine H_2O_2-zersetzende Wirkung. Die Proteinsole wurden

[3]) Große Analysenquarzlampe Heraeus.

in Petrischalen von 10 cm Durchmesser in dünner Schicht in 5–50 cm Entfernung vom Brenner aufgestellt. Eine deutliche Flockung war sichtbar. Die Flocken wurden in Kalilauge gelöst. Anschließend wurde die katalytische Wirkung bei verschiedenem p_H gemessen.

Außer diesen als spezifische Denaturierungsmittel geltenden Faktoren wurde der Einfluß von niederen Temperaturen, Phenol und Äthylalkohol untersucht. Die Eiweißlösungen wurden in flüssiger Luft bis zu 16 Stunden eingefroren und anschließend bei 20° C aufgetaut. Es zeigten sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen dem Reaktionsverlauf der kältebeeinflußten Lösungen und den Kontrollversuchen.

Die Angabe M. H. Fischers (40), (41) über die aktivierende Wirkung von Phenol auf Fibrin konnte nicht bestätigt werden. Die Befunde zeigen im Gegenteil bei Phenolzusatz von 1 g zu 15 ml Fibrin 2%ig eine Inaktivierung von etwa 30%, bei geringen Phenolzusätzen von 0,001–0,1 g auf die gleiche Fibrinmenge ist kein Unterschied gegenüber der Kontrolle zu verzeichnen.

Äthylalkohol hat einen geringen Einfluß auf die Aktivität, vermutlich verursacht durch eine Adsorptionsverdrängung.

Für anregende Diskussionen sind wir Herrn Professor Dr. Linus Pauling, Pasadena, dankbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds zur Förderung der Chemie danken wir für die Gewährung von Mitteln.

Zusammenfassung

1. Mittels einer gasvolumetrischen Methode ergänzt durch die Jodtitration wurde der Zerfall von Wasserstoffperoxyd katalysiert durch denaturiertes Fibrin, Kasein, Ovalbumin, OH-Ionen und Jodionen untersucht. Die erhaltenen Werte wurden zu den bekannten Werten von Katalase, Platin, Kupferionen und Aktivkohle in Beziehung gebracht.

2. Der mittlere Fehler beträgt bei zwei Ansätzen mit der gleichen Lösung 1,3 Prozent, bei zwei Ansätzen aus zwei verschiedenen Lösungen bis zu 20 Prozent. Man erhält reproduzierbare Meßwerte mit demselben Präparat unter gleichen Bedingungen.

3. Fibrin, Kasein und Ovalbumin sind im nativen Zustand unwirksam. Fibrin und Kasein katalysieren erst nach Alkalibehandlung den H_2O_2-Zerfall. Albumin muß außerdem zuvor durch Wärme denaturiert werden.

4. Peptone und Aminosäuren zersetzen H_2O_2 nicht. Hydrophile Fadenkolloide wie Polyvinylpyrrolidon und Alginat sind ebenfalls unwirksam.

5. Fibrin, Kasein und Ovalbumin haben spezifische p_H-Maxima der H_2O_2-Spaltung. Diese Maxima liegen an anderer Stelle als die von Katalase, vom Platin und von OH-Ionen. Außerdem unterscheidet sich die absolute Höhe der Maxima. Katalase ist 10^6mal wirksamer als denaturiertes Fibrin.

6. Fibrin, Kasein und Albumin zersetzen das Peroxyd nur im stark alkalischen Gebiet, bereits bei p_H 9 erlischt ihre Aktivität. Im physiologischen p_H-Bereich erfolgt keine Zersetzung. Im Gegensatz hierzu hat Katalase ein breites Wirkungsoptimum am Neutralpunkt. Im maximalen Spaltungsbereich der verwendeten Proteine ist die Aktivität der Katalase nur noch schwach. Lage und Höhe der Maxima sprechen dagegen, daß diese Proteine im physiologischen Geschehen den H_2O_2-Zerfall katalysieren.

7. Fibrin ergibt eine reine katalytische Zersetzung des H_2O_2. Kasein und Albumin zersetzen 88–97% des H_2O_2. Ein Teil von 2,6–12,3% wird von diesen beiden Proteinen anscheinend zur Oxydation bestimmter reaktiver Gruppen verbraucht.

8. Die durch Fibrin, Kasein und Ovalbumin katalysierte H_2O_2-Zersetzung gehorcht im wesentlichen dem Gesetz einer Reaktion erster Ordnung.

9. In Analogie zur Katalase fallen die Werte der Reaktionskonstanten bei Fibrin und Kasein etwas ab. Beim Fibrin ergibt ein bestimmtes Verhältnis von Fibrin zu Peroxyd den theoretischen Verlauf. Beim Kasein ist die Abweichung größer. Beim Albumin steigt die Konstante zuerst an und fällt dann ab.

10. Hitzedenaturierung bewirkt beim Kasein eine Zunahme, dagegen beim Fibrin eine Abnahme der Aktivität. Beim hitzedenaturierten Fibrin und Kasein verläuft der H_2O_2-Zerfall stets nach dem Gesetz einer Reaktion erster Ordnung.

11. Andere denaturierende Mittel wie Harnstoff, Guanidinhydrochlorid, Salicylat, Zerschäumen und UV-Bestrahlung denaturieren zwar Fibrin, Kasein und Ovalbumin, aber sie verändern diese Proteine nicht derart, daß sie den Peroxydzerfall katalysieren.

12. Welche Gruppen den Peroxydzerfall katalysieren, bleibt zu untersuchen. Schwermetalle scheiden aus, weil KCN und Phenantrolin ohne Einfluß sind. Einige Beobachtungen deuten auf SH-Gruppen.

Schrifttum

1) Agner, K., Biochem. J. (Brit.) **32**, 1702 (1938).
2) Ambrose, E. J. und C. Robinson, Nature (London) **166**, 194 (1950).
3) Anson, M. und A. E. Mirsky, J. Gen. Physiol. **17**, 399 (1934).
4) Anson, M., J. Gen. Physiol. **24**, 399 (1940/41).
5) Anson, M., Adv. in Prot. Chem. II, 361 (1945).
6) Astbury, W. T. und A. Street, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) A **230**, 75 (1931).
7) Astbury, W. T. und H. J. Woods, Ebenda **232**, 333 (1933).
8) Astbury, W. T., S. Dickinson und K. Bailey, Biochem. J. **29**, 2351 (1935).
9) Astbury, W. T., Trans. Faraday Soc. **34**, 377 (1938).
10) Astbury, W. T. und S. Dickinson, Proc. Roy. Soc. (London) B **129**, 307 (1940).
11) Astbury, W. T., S. V. Perry, R. Reed und L. S. Spark, Biochim. Biophys. Acta **1**, 379 (1947).
12) Bailey, K., Biochem. J. **36**, 140 (1942).
13) Bailey, K., W. T. Astbury und K. Rudall, Nature **151**, 716 (1943).
14) Bear, R. S., Adv. Prot. Chem. **7**, 69 (1952).
15) Bodansky, M., J. biol. chem. **40**, 127 (1919).
16) Bonnichsen, R. K., B. Chance und H. Theorell, Acta chem. Scand. **1**, 685 (1947).
17) Bredig, G. und R. Müller v. Berneck, Z. physik. Chem. **31**, 258 (1899).
18) Bredig, G. und W. Reinders, Z. physik. Chem. **37**, 323 (1901).
19) Brinkmann, G., Angew. Chem. **61**, 378 (1949).
20) Brinkmann, G., Kolloid-Z. **123**, 116 (1951).
21) Burk, N., Biol. Chem. **121**, 373 (1937).
22) Cecil, R. und A. G. Ogston, Biochem. J. **43**, 205 (1948).
23) Chance, B., Acta Chem. Scand. **1**, 235 (1947).
24) Chance, B., The Enzymes, Chem. and Mechanism of Action. Vol. II/1, 428 (1951).
25) Chance, B., J. biol. chem. **194**, 471 (1952).
26) Cherbuliez, E. und Baudet, Helv. **33**, 398 (1950).

27) Conmar-Robinson und E. J. Ambrose, Trans. Faraday Soc. **48**, 9854 (1952).
28) Copley, A. L., Angew. Chem. **63**, 75 (1951).
29) Cowan, M., A. C. T. North und J. T. Randall, Nature and Structure of Collagen. p. 247 (London 1953).
30) D'Ans, J. und J. Mattner, Angew. Chem. **64**, 448 (1952).
31) Edlbacher-Leuthardt, Lehrb. d. physiolog. Chemie p. 94 (Berlin 1954).
32) v. Euler, H. und Blix, H. **105**, 83 (1919).
33) v. Euler, H. und K. Josephson, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1749 (1923).
34) v. Euler, H. und K. Josephson, J. Amer. Chem. Soc. **456**, 111 (1927).
35) v. Euler, H. und K. Josephson, J. Amer. Chem. Soc. **455**, 1 (1927).
36) Fankuchen, J., Adv. Prot. Chem. **2**, 387 (1945).
37) Ferry, J. und P. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. **69** I, 388 (1947).
38) Ferry, J., Adv. Prot. Chem. **4**, 1 (1948).
39) Ferry, J. und S. Shulmann, J. Amer. Chem. Soc. **71** III, 3198 (1949).
40) Fischer, A., Biochem. Z. **278**, 133 (1935).
41) Fischer, M. H. und W. Suer, Arch. of Pathologie **27**, 815 (1939); Kolloid-Z. **119**, 1, 85 (1950).
42) Greenstein, J., J. biol. chem. **125**, 501 (1938).
43) Haber, F. und R. Willstätter, Ber. **64**, 2844 (1931).
44) Haber, F. und Weiß, Proc. Roy. Soc. A **147**, 332 (1934).
45) Haurowitz, F., Fortschr. Biochem. **1938** bis **1947**.
46) Haurowitz, F. und Tekmann, Biochim. et Biophys. Acta **1**, 484 (1947).
47) Haurowitz, F., Chemistry and Biology of Proteins (1950).
48) Hawn, C. und K. Porter, J. exper. Met. **86**, 285 (1947).
49) Joly, M., Recent studies on the reversible denaturation of proteins, in Progress in Biophysics, V. 168 (1955).
50) Keilin, D. und E. F. Hartree, Proc. Roy. Soc. **124**, 397 (1938).
51) Lembke, A. und W. Kaufmann, Kieler Milchwirtsch. Forsch.-Ber. **4**, 673 (1952).
52) Levene, P. A. und Hill, J. biol. chem. **101**, 711 (1933).
53) Li, C., J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1065 (1945).
54) Linderström-Lang, K., C. R. Lab. Carlsberg **16**, 48 (1925).
55) Lineweaver, H. und S. R. Hoover, J. biol. chem. **137**, 325 (1941).
56) Loew, O., U. S. Dept. Agr. Report **68** (1901).
57) Lück, H., Biochem. Z. **324**, 351 (1953).
58) Lück, H., Experientia **9**, 340 (1953).
59) Machu, W., Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindung (Berlin 1937).
60) McMeeklin, T. L., J. Milk Food Technol. **15**, 57–61 (1952).
61) Mellander, Upsala Läk.-Fören. Förh. **52**, 108 (1947).
62) Meyer, K. H., Nature (London) **164**, 33 (1949).
63) Meyer, K. H., Experientia **7**, 361 (1951).
64) Mirsky, A. und L. Pauling, Proc. National Acad. Sci. (USA) **22**, 439 (1936).
65) Mirsky, A., J. gen. physiol. **24**, 709 (1941).
66) Morgulis, S., Ergeb. d. Physiol. **23**, 308 (1924).
67) Oppenheimer, C. and K. Stern, Biological Oxydation 46 (New York 1939).
68) Pauling, L. und R. Corey, J. Amer. Chem. Soc. **72** III, 5349 (1950).
69) Pauling, L. und R. Corey, Proc. Nat. Acad. Sci. **37**, 205, 235, 241, 251, 256 (1951).
70) Pauling, L. und R. Corey, Ebenda **37**, 261, 272, 282 (1951).
71) Pauling, L. und R. Corey, Nature **171**, 59 (1953).
72) Ramsdell, G. und E. Whittier, J. biol. chem. **154**, 413 (1944).
73) Rona, P. und A. Damboviceano, Biochem. Z. **134**, 20 (1922).
74) Rosza, G. und Szent-Györgyi und R. W. G. Wyckhoff, Biochim. Biophys. Acta **3**, 561 (1949).
75) Sanger und Tuppi, Biochem. J. **49** (1951).
76) Senter, Z. physik. Chem. **44**, 257 (1903).
77) Sörensen, S. P. L., Biochem. Z. **21**, 284 (1909).
78) Sörensen, S. P. L. und H. Hoeyrup, C. R. Lab. Carlsberg **12**, 12 (1917).
79) Sörensen, S. P. L., H. **106**, 1 (1918/19).
80) Sörensen, S. P. L. und G. Haugaard, C. R. Lab. Carlsberg **19**, Nr. 12 (1933).
81) Steiner, R. F. und K. Laki, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 882 (1951).
82) Stern, K. G., J. biol. chem. **112**, 661 (1935/36).
83) Sumner, J. B. und A. L. Dounce, J. biol. chem. **121**, 417 (1937).
84) Sumner, J. B. und N. Gralen, J. biol. chem. **125**, 33 (1938).
85) Tiselius, A. und B. Erickson-Quensel, Bioch. J. **33**, 1752 (1939).
86) Theorell, H., Experientia **4**, 100 (1948).
87) Theorell, H., The Enzymes, Chem. and Mechanism of Action. II/1, 397 (1951).
88) Tristan, Adv. Prot. Chem. **5**, 83 (1949).
89) Walton, J. H., Z. physik. Chem. **47**, 185 (1904).
90) Warner, R. C., Amer. Soc. **66**, 1725 (1944).
91) Waugh, D. F., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 663 (1944).
92) Waugh, D. F., J. Amer. Chem. Soc. **68**, 247 (1946).
93) Weiß, J. und H. Weil-Malherbe, Nature (Lond.) **144**, 866 (1939).
94) Wöhlisch, E. und L. Jühling, Biochem. Z. **297**, 353 (1938).
95) Wu, H., Chin. J. physiol. **5**, 321 (1931).
96) Wu, H., Chin. J. physiol. **10**, 303 (1936).
97) Zahn, H., Angew. Chem. **64**, 295 (1952).
98) Zeile, K. und B. Hellström, Z. physiol. chem. **192**, 171 (1930).

Zur Kinetik der Polykondensation von ε-Caprolactam

Von E. Barthell (Krefeld)[1])

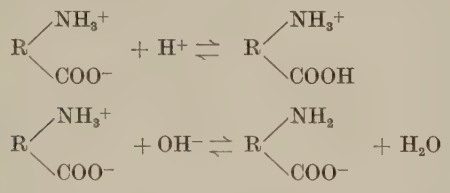
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Februar 1956)

In einer früheren Untersuchung (1) wurde festgestellt, daß die Aufnahme von Chrom, insbesondere von Chromsäure durch Poly-ε-Caprolactam (Perlon L), eine p_H-abhängige Funktion seines Polymerisationsgrades (Molekulargewichtes) ist. Die p_H-Abhängigkeit für ein Poly-ε-Caprolactam (Perlon L) vom Molekulargewicht ca. 10000 (viskosimetrisches Molekulargewicht: 9040) zeigt die graphische Darstellung.

Wie schon in der oben erwähnten früheren Untersuchung (1) erwähnt wurde, ist eine Molekulargewichtsbestimmung von Poly-ε-Caprolactam (Perlon L) aus den konstanten Werten für die Chromaufnahme im p_H-Bereich von 5—3 durchführbar. Wesentlicher scheint hier die Möglichkeit zu sein, aus den charakteristischen Wendepunkten der Funktion: Cr-Gehalt $= f$ (p_H), die Säure- und Basendissoziationskonstante des Poly-ε-Caprolactam bei Auffassung des letzteren als Aminosäure berechnen zu können. Diese Größen müssen offenbar eine Funktion des Molekulargewichtes, d. h. des Polymerisationsgrades, sein.

Nach den Arbeiten von Bjerrum darf formuliert werden:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes unter Einsetzung von $K_w/H^+ = OH^-$ liefert (A = molare Konzentration):

$$(A^{+-}) \cdot (H^+) = K_s \qquad [1]$$

$$K_w \frac{(A^{+-})}{(A^-) \cdot (H^-)} = K_b . \qquad [2]$$

Die Gl. [1] und [2] nach (A^{+-}) gleichgesetzt und für $(A^+)/(A^-)$ aufgelöst ergeben:

$$\frac{(A^+)}{(A^-)} = (H^+)^2 \cdot \frac{K_b}{K_w \cdot K_s} . \qquad [3]$$

Gl. [3] läßt erkennen, daß für $(A^+) = (A^-) = 1$ $(H^+)^2_{\text{i.P.}}$ gelten muß, während für $(A^+) =$ maximum bei $(H^+)^2_{A^+ = \max.}$ (A^-) und K_s ein Minimum werden müssen. Unter diesen Voraussetzungen darf man also für [3] schreiben:

$$\frac{(A^+)}{(A^-)} = 1 = (H^+)^2_{\text{i.P.}} \cdot \frac{K_b}{K_w \cdot K_s} . \qquad [4]$$

$$(A^+)_{\max.} = 1 = (H^+)^2_{A^+ = \max.} \cdot \frac{K_b}{K_w \cdot K_s = \min.} \qquad [5]$$

Setzt man in den Gl. [4] und [5] für $(H^+)_{\text{i.P.}}$ und $(H^+)_{A^+ = \max.}$ die experimentell gefundenen Werte $10^{-7,54}$ und $10^{-3,20}$ ein, so erhält man für

$$K_s = 10^{-8,68} \text{ und } K_b = 10^{-7,60} \qquad [6]$$

Es sei nun zunächst untersucht, ob es tatsächlich berechtigt ist, die (H^+)-Werte $= 10^{-7,54}$ bzw. $10^{-3,20}$ als jene anzunehmen, bei denen $(A^+) = (A^-)$ bzw. $(A^+) =$ maximum ist. Benützt man hierzu die berechneten Werte gemäß (6) in den Gl. [4] und [5], so zeigt sich, daß $(A^-) = 10^{-8,68}$ wird. Unter Benützung des früher gefundenen viskosimetrischen Molekulargewichtes von 9040 für das hier untersuchte Poly-ε-Caprolactam erkennt man, daß (A^-) kleiner als 10^{-4} wird, also unter der analytisch normalerweise erfaßbaren Grenze liegt. Der Fehler in den in (6) angegebenen Konstanten kann also nur gering sein; für die folgenden Überlegungen wird er vernachlässigt.

Der Vergleich der Säure- und Basendissoziationskonstanten des hier benützten Poly-ε-Caprolactams mit den korrespondierenden Konstanten der ε-Aminocapronsäure, $K_s = 10^{-4,40}$ und $K_b = 10^{-3,25}$, zeigt, daß die Konstanten gemäß [6] um ein Vielfaches kleiner als die Konstanten des Monomeren, aber mit diesen symbath sind.

Setzt man nun die Säuredissoziationskonstante K_s oder die Basendissoziationskonstante K_b in Beziehung zum Molekulargewicht, so ist die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten vom Molekulargewicht und damit vom Polymerisationsgrad gegeben.

Die Überlegung sei an der Beziehung $K_b = f$ (Molekulargewicht) aufgezeigt. Man denkt sich die Logarithmen von K_b und dem Molekulargewicht sowohl für das Monomere, also die ε-Aminocapronsäure, als auch für das Polymere als Ordinaten zweier Punkte in einem rechtwinkligen System, durch welche eine Gerade verläuft, dann gilt für diese Gerade allgemein

$$\lg K_b = -0{,}488 \cdot 10^{-3} \cdot M - 3{,}186 \qquad [7]$$

[1]) Krefeld, Königstraße 192.

und für K_b:

$$K_b = 10^{-(0{,}488 \cdot 10^{-3} \cdot M + 3{,}186)}. \quad [8]$$

Näherungsweise kann gelten:

$$K_b = 10^{-(0{,}0005 \cdot M + 3)}. \quad [9]$$

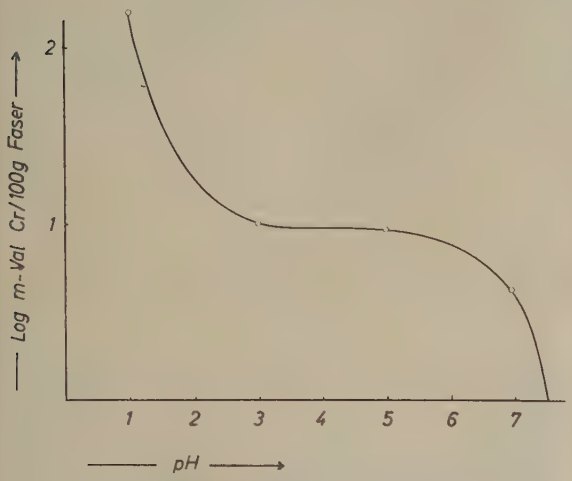


Abb. 1. Chromgehalt von Perlon L, 1,5 Den., glänzend, nach Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$ bei 20° C; Flottenverhältnis 1 : 50.

Die Gl. [8] läßt erkennen, daß bei einem Molekulargewicht größer als 22000 die K_b-Konstante sehr klein wird. Diese Tatsache ist für die hier angestellten Überlegungen insofern bemerkenswert, als sich ε-Caprolactampolymerisate (Perlon L) mit einem Molekulargewicht von über 22000 nur unter besonderen Bedingungen herstellen lassen (2). Man darf daraus schließen, daß der Mechanismus der ε-Caprolactampolykondensation ionenbedingt ist. Diese Vermutung wird durch die Arbeiten von F. Wiloth (3) gestützt, welcher den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam unter verschiedenen Bedingungen untersucht hat. Die von F. Wiloth gefundenen Leitfähigkeiten zeigen natürlich die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches, das in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen selbst beim stationären Zustand noch durch die vorhandenen mono- und oligomeren Anteile beeinflußt wird. Da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit im Polymerisationsansatz nicht bzw. nur unter Schwierigkeiten bestimmbar ist, lassen sich aus den Leitfähigkeiten des Polymerisationsansatzes jene bei Normaltemperatur kaum ermitteln. Die vorstehend gegebene Ermittlung von K_b und K_s stellt somit eine gewisse Ergänzung der Wilothschen Arbeiten dar, da mit ihrer Hilfe zumindest die Abschätzung des Dissoziationsgleichgewichtes, soweit dies vom Polymeren abhängt, möglich ist.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren gezeigt, um aus der Chromaufnahme von Polyamidfasern, vornehmlich solchen aus Poly-ε-Caprolactam, bei einem bestimmten p_H-Wert die Säure- und Basendissoziationskonstanten des Polymerisates zu ermitteln.

Summary

A method is shown by which the acid and lye dissociation constants of the polymerisate of polyamid fibres, especially such of poly-ε-caprolactam, at a certain p_H-value may be ascertained according to the absorption of chromium of such fibres.

Schrifttum

1) Barthell, E., Diss. (Stuttgart 1954).
2) Schlack, P., Chemische Textilfasern, Filme und Folien, S. 659 (1952).
3) Wiloth, F., Kolloid-Z. **143**, 138 (1955); dort auch weitere Literaturhinweise.

From the Chemistry Department Lucknow University, Lucknow (India)

Finely Divided Solids as Emulsifiers

Part II Emulsion stabilised by basic salts of metals

By L. N. Mukerjee and S. N. Srivastava

With 2 tables

(Eingegangen am 28. Dezember 1955)

Introduction

In the previous paper of this series [Kolloid-Zeitschrift **147**, 146 (1956)] the deterioration of emulsions stabilised by hydrous oxide and hydroxides of metals was examined by the size frequency technique. This work has now been extended to systems stabilised by basic salts of metals.

Basic sulphates of iron, copper, nickel, zinc and aluminium have been used by Pickering (1) for dispersing mineral oil in water. With Bordeaux mixture, known for its fungicidal and insecticidal properties made with lime water and 0.7 gm. of copper sulphate dissolved in 100 c.c. of water and 1.4 c.c. of "solar distilate", he was able to prepare stable emulsion which neither sank nor rose and which was of most convenient strength for general summer use. He pointed out that the correct condition for emulsions of oil in water is that the finely divided emulsifying agent must be more readily wetted by water than by oil and the emulsification depended on the size of particles constituting the emulsifier and that the size of emulsion globules varied directly with the size of the particles of the emulsifying

Table 1

Percentage distribution of oil droplets of different size in homogenised kerosene oil emulsions stabilised by the basic salts

Mean Dia. (u)	Emul. No.43^0	43^4	43^7	43^{14}	43^{30}	50^0	50^4	50^7	50^{14}	50^{30}	49^0	49^4	49^7	49^{14}	49^{30}
5	57.45	32.44	21.69	9.28	1.59	55.51	44.92	33.34	22.43	4.27	85.37	82.85	74.03	53.51	28.93
10	12.77	16.22	12.05	4.12	4.76	10.59	8.05	6.43	3.74	1.42	14.63	13.80	14.28	11.40	8.63
15	9.57	16.22	16.87	18.56	18.25	9.75	14.41	18.07	14.48	17.04		3.35	5.20	18.86	25.89
20	6.38	10.81	12.05	17.53	16.67	10.17	15.25	17.67	21.96	25.12			6.49	8.77	14.72
25	5.32	8.11	10.84	13.40	15.08	8.05	11.02	12.85	17.76	23.70				3.07	7.61
30	8.51	12.15	15.66	19.59	19.04	5.93	6.35	7.63	8.88	10.90				4.39	8.12
35		4.05	8.43	12.37	12.69			4.01	6.54	9.49					4.06
40			2.41	5.15	6.36				4.21	5.69					2.04
45					2.38					2.37					
50					3.18										
	Free oil separation	2%	5%	9%	18%	No	No	2%	5%	11%	No	No	No	No	No
	Agent	Basic Zinc Carbonate				Basic Cadmium Sulphate					Basic Ferric Sulphate				

N. B.: Suffixes over the Emulsion No. in the above table denote the number of days.

agent (2). Tinoxychloride has also been used but the resulting emulsion was very unstable.

No systematic attempt, however, has been made to compare qualitatively as well as quantitatively the stabilities of emulsions stabilised by basic salts.

Results and Discussion

As in the previous paper, a large number of emulsions of kerosene oil in water were made by shaking followed by homogenisation and size frequency analysis made immediately after preparation and at different intervals of time. A few representative selections are given in Table 1. The essential feature of the solid agents is the lack of surface tension reduction in the ordinary sense. This has the advantage that solid-stabilised emulsions do not froth, it has the disadvantage that subdivision of the particles of oil is mechanically difficult and hence most of the emulsions stabilised by basic salts like those of emulsions stabilised by hydrous oxides or hydroxides of metals are very coarse. Some of these coarse emulsions are quite stable, there being no breaking or separation of oil even after six months.

The best of the basic salts appeared to be basic sulphates of iron, nickel, cobalt, aluminium and cadmium. With soap-stabilised emulsions two quite distinct types of behaviour were noticed on standing. The homogenised emulsions were initially very fine and as time elapsed they deteriorated not by a gradual increase in the particle size but by a separation of free oil, all droplets of size greater than 7.5 μ being essentially unstable. On the other hand, those emulsions prepared merely by shaking were much coarser and contained droplets greater than 7.5 μ when freshly prepared; on standing these droplets grew by coalescing without separating free oil in four days. When these basic salts are used for the stabilisation of emulsions, both these

Table 2

Specific area, stabilities and separation of oil from kerosene oil emulsions stabilised by basic salts of metals

Emul. No.	Stabilising Agents	Specific area in sq.cm. per gm. oil (all values × 10^3) Quantities in bracket being the p.c. oil separated on a particular day					Stabilities (all values × 10^3)	
		Immediately	On 4th day	On 7th day	On 14th day	On 30th day	On 14th day	On 30th day
38	Basic Copper Sulphate	3.975	3.154	3.041	2.412 (16)	1.605 (36)	11.88	22.54
40	Bordeaux Mixture	4.457	2.425	Broken	—	—	—	—
41	Basic Copper Carbonate	4.102	2.672	2.013 (5)	1.85 (15)	Broken	52.10	—
42	Basic Zinc Sulphate	3.578	3.608 (2)	2.893 (7)	2.463 (10)	1.847 (21)	15.5	23.94
43	Basic Zinc Carbonate	3.215	2.824 (2)	2.565 (7)	2.242 (9)	1.81 (18)	18.24	30.6
44	Basic Nickel Sulphate	5.99	4.813	4.304	3.766	3.332	19.00	62.2
45	Basic Nickel Carbonate	5.674	—	4.56	3.544 (4)	2.566 (10)	10.3	24.58
46	Basic Cobalt Sulphate	5.446	4.291	3.357 (5)	3.137 (10)	2.701 (16)	51.82	62.25
47	Basic Cobalt Carbonate	4.206	—	3.545 (4)	2.91 (11)	2.377 (18)	12.21	30.62
48	Basic Ferrous Sulphate	6.720	5.468	3.981	3.043	2.619	12.91	63.95
49	Basic Ferric Sulphate	10.34	8.622	5.507	3.677	2.835	8.68	48.68
50	Basic Cadmium Sulphate	3.321	3.287	2.917 (2)	2.49 (5)	2.176 (11)	13.32	47.5
51	Basic Cadmium Carbonate	2.781	2.48	Broken	—	—	—	—
52	Basic Alumium Sulphate	7.667	5.863	4.2	3.245	2.863	14.49	79.6
53	Basic Magnesium Carbonate	4.22	2.56 (25)	Broken	—	—	—	—
54	Basic Beryllium Carbonate	3.832	—	3.452	3.242 (5)	2.59 (12)	39.8	21.74

types of behaviour are found. In the basic ferric sulphate ($2\,Fe_2O_3 \cdot SO_3$) stabilised emulsion of kerosene in water, for example, the initial dispersion varied between 5 μ (85.37 p. c.) and 10 μ (14.63 p. c.). Thereafter a gradual increase in the size of the globules was observed, some of 20 μ appearing after a week, while there were 2.04 p. c. of 40 μ after a month. Even at this stage there was no separation of free oil, in spite of the relatively great increase in globule diameter.

Our previous work showed that the analysis of a freshly prepared emulsion gave little indication of its stability, degree of dispersion being unrelated to this property. We have, therefore, in Table 2 collected the areas of interface per gram of oil of the various emulsions when freshly prepared and at different times thereafter. All these emulsions like those of hydroxide stabilised emulsions are coarse having slightly less interfacial area in each case. It might be due to the difference in the p_H values, the suspensions of basic salts being slightly acidic. With basic salt stabilised emulsions there is a decrease of specific interfacial area with time. With these a great deal more variation was noticed than with hydroxide systems and the initial rapid decrease appeared in an exaggerated form.

Thus with basic ferrous sulphate ($10\,FeO.\,SO_3$) system the area when freshly prepared was 6.72×10^3 sq. cm. per gm. oil and it fell to 3.043×10^3 sq. cm. after 14 days, whilst after a further fortnight, the area was still 2.619×10^3. It is more difficult with these emulsions to give a quantitative value of the stability. Consequently with these types of emulsions stabilities both during the initial rapid change and during the secondary slow change would be given. The best criterion of the eventual stability of an emulsion is probably given by the value which applies after the initial rapid increase of globule size. For practical purposes the dispersion and stability of these older emulsions will usually be much more important than the values for the freshly prepared samples. A considerable difference in the two values of stabilities was observed in the case of very stable emulsions stabilised by basic sulphates of iron, nickel and aluminium. In the case of basic cobalt sulphate stabilised system both the values are as high as 51.82×10^3 and 62.25×10^3 while in the case of less stable system the rise was not much or they broke completely after the 14th day as noticed in the case of basic copper carbonate.

Comparison of the Various Basic Salt Agents

The difficulty of obtaining quantitative comparison of the various agents is further exemplified by these results. One thing is very clear that the basic sulphates are superior to basic carbonates of the same metal. For example in the case of basic nickel sulphate the initial area was 5.99×10^3 sq. cm. and its stabilities after a fortnight and after a month were 19×10^3 and 62.2×10^3, there being no oil separation even then. But in the case of basic nickel carbonate, the initial interfacial area was as high as 5.674×10^3 but its stabilities were 10.3×10^3 and 24.58×10^3 with 14 p.c. of oil separating in one month.

Again in attempting to arrange the various agents in some order of efficiency, two further variables have to be considered; namely the amount of emulsifying agent required and the nature of the oil.

Pickering (3) observed that to obtain satisfactory emulsions with the basic sulphates, it seemed necessary to use paraffin oil of high boiling point such as a "solar distillate"; with ordinary lighting oil, emulsification is not perfect unless the proportion of basic sulphate is very large, and with motor spirit the paraffin was never more than partially emulsified. In our work we found that normal Bordeaux mixture as prepared by Pickering, in spite of the freshly prepared emulsion having a high specific area 4.451×10^3, completely broke within 10 days. The quantity of agent necessary to stabilise an emulsion is important from economic consideration. Hence work is already in progress in this laboratory on Bordeaux mixture because of its importance as a fungicide.

Nature of Oil in Determining the Type of Emulsion Produced

It was seen during the course of this research that basic carbonates of copper, cadmium and magnesium gave W/O type of emulsion with olive oil which were either very unstable or broke in a day or two. This can be explained by the chemical theory of phase inversion. Olive oil contains traces of oleic acid and the basic carbonates being salts of weak carbonic acid reacted with oleic acid to form oleates of the metals. Inversion occurred when the equivalent concentration of metallic oleates exceeded that of basic carbonate. The new emulsion soon broke down since the oleates of polyvalent metals possess weak emulsifying tendencies.

Conclusion

The present investigations show that basic sulphates and carbonates of metals have the property of promoting stable emulsions. These emulsions are also coarse like those of hydrous oxide or hydroxide stabilised emulsions. There is more rapid change in the interfacial area in the first fortnight but after that the stability is as high as that of hydroxides stabilised emulsions. The high stability supports our previous statement that emulsion stability is unrelated to the degree of dispersion. All the basic precipitates were of fine texture, thereby showing clearly that the physical state of the precipitates has much to do with the stability of an emulsion. The basic carbonates gave inferior emulsions

compared to basic sulphates. Amongst the basic sulphates iron, nickel, zinc, aluminium are the best. Some of the basic carbonates, being salt of weak carbonic acid gave W/O type of emulsion with olive oil.

Acknowledgement

The authors wish to acknowledge their gratefulness to Dr. A. C. Chatterjee, D. Sc., Dr. Ing. (Berlin), Professor and Head of the Chemistry Department, University of Lucknow, for providing all laboratory facilities and to the authorities of S.R.G.C., U.P. for giving monetary help.

Summary

A large number of emulsions stabilised by basic salts of metals have been examined by the size-frequency technique and the distribution of their globule size has been measured, both when freshly prepared and at various intervals thereafter. All these agents form emulsions considerably coarser but quite stable. Deterioration of the emulsions takes place by gradual growth of the dispersed oil droplets by coalescence with or without separation of free oil. The basic carbonate systems were very much inferior to basic sulphates. The best criterion of the eventual stability of an emulsion is probably given by the stability factor obtained after a fortnight. For all practical purposes the dispersion and stability of these older emulsions are of much more importance than that of freshly prepared ones. The nature of oil is an important factor in determining the stability and type of emulsion produced.

Zusammenfassung

Eine große Zahl von Emulsionen, durch basische Metallsalze stabilisiert, wurden mit Hilfe der Methode der Größenhäufigkeitsverteilung untersucht und die Größenverteilung der Partikel gemessen, unmittelbar nach der Herstellung und zu verschiedenen späteren Zeiten. Die genannten Agentien bilden gröber werdende, aber stabil bleibende Emulsionen. Entmischung der Emulsionen findet statt durch Anwachsen der Größe der dispergierten Öltröpfchen unter Vereinigung der verteilten Substanz mit oder ohne Austritt von freiem Öl. Systeme mit basischen Karbonaten sind denen mit basischen Sulfaten unterlegen. Die beste Entscheidung über die Stabilität einer Emulsion läßt sich nach einer Zeit von 14 Tagen an Hand des Stabilitätsfaktors treffen. Für praktische Zwecke ist die Stabilität und die Dispersion dieser gealterten Emulsionen von größerem Aussagewert als die der frisch hergestellten. Auch die Eigenschaften des Öls sind ein wichtiger Faktor bei der Bestimmung der Stabilität und für den Typ der hergestellten Emulsionen.

References

1) Pickering, J. Chem. Soc. **91**, 2001 (1907).
2) Pickering, J. Am. Chem. Soc. **43**, 434 (1921).
3) Pickering, J. Chem. Soc. Trans. **1907**, 2001.

Aus dem Governmental Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Über Hydratation des Rauches von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$

Von Sho Suzuki

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1956)

In dieser Notiz werden Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen des mikroskopischen Zustandes der Hydrate von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ beschrieben. Solche Beobachtungen sind besonders günstig am Rauch durchführbar.

Der Rauch von $AlCl_3$ wurde bei Einwirkung von Cl_2 auf erhitztes Al (99,9%) erhalten (1). Die Rauche von $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ wurden durch Verdampfung von Pulver in Luft hergestellt (2). Die Rauche wurden dann mittels feinmaschiger Netze als Träger gefaßt.

Wenn $AlCl_3$-Rauch der Luft ausgesetzt wird, verwandeln sich die $AlCl_3$-Nadeln momentan in Kugeln (500 Å $\sim 1\,\mu$) (Abb. 1). Diese Kugeln sind offenbar das Hydrat von $AlCl_3$. Das gleiche geschieht im Falle von $ZnCl_2$.

Die Rauche von $CdCl_2$ bestehen aus plättchenförmigen, dünnen Kristallen (Abb. 2). Bei Hydratation tritt keine so schnelle Umwandlung ein wie bei $AlCl_3$ und $ZnCl_2$. Wenn etwas Feuchtigkeit auf den Rauch einwirkt, ziehen sich die dünnen Kristalle zusammen und bilden auch Kugeln. Abb. 2 zeigt dieses Phänomen. Es ist erkennbar, daß die Kugeln in diesem Fall nicht so vollkommen wie bei den Hydraten von $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ ausgebil-

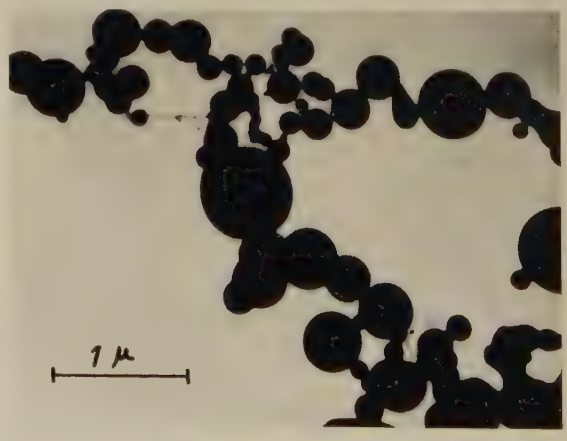


Abb. 1. Sphäre-Zustand von $AlCl_3$-Hydrat (26000fach)

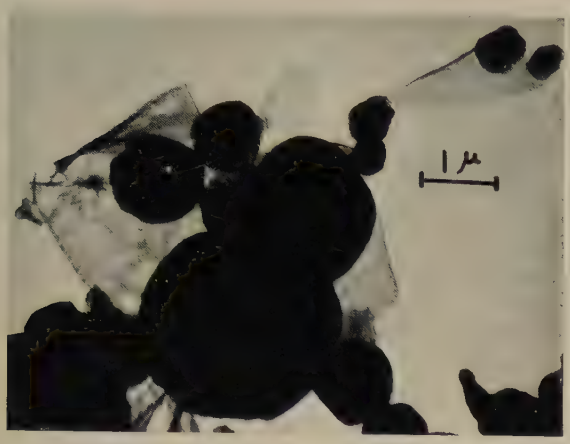


Abb. 2. Rauch von $CdCl_2$ (15000fach)

det sind; so ziehen sich die Kristalle durch die Feuchtigkeit (relative Feuchtigkeit 60%) nach etwa 2 Stunden zusammen, und schließlich verschwindet ihre ursprüngliche Gestalt.

Nach diesen Versuchen nimmt die Hydratationsfähigkeit nach folgender Reihe ab:

$$AlCl_3 > ZnCl_2 > CdCl_2 .$$

Die Ionendurchmesser der Kationen ordnen sich der Größe nach wie folgt:

$$Cd > Zn > Al .$$

Anscheinend hat der Ionendurchmesser eine gewisse Bedeutung, ähnlich wie bei der Hofmeister-Reihe (3).

Schrifttum

1) Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 279 (1952).

2) Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 69 (1954) und Kolloid-Z. **143**, 103 (1955).

3) Jirgensons, B., und M. Straumanis, Kurzes Lehrbuch der Kolloid-Chemie, S. 226 (Berlin 1949); McBain, J. W., Colloid Science, S. 139 (Boston 1950).

Aus dem Si-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Chemische Adsorption von Methylchlorsilanen an kristallinem und amorphem Siliziumdioxyd

Von W. Stöber

Mit 7 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 11. Mai 1956)

A. Vorbemerkung

Die Chemie der Silikone hat in den letzten Jahren eine zunehmende Bedeutung erlangt. Dabei nimmt, wie ein Blick in die Patentliteratur zeigt, die Verwendung der Silikone zur Herstellung dünner Oberflächenfilme einen breiten Raum ein. Das Ziel solcher Verfahren ist stets, die Oberfläche durch die Filmbildung vor spezifischen chemischen Angriffen zu schützen oder in ihren adsorptiven und sonstigen Eigenschaften zu verändern.

Werden für den Herstellungsprozeß fertige Polysiloxane benutzt, so handelt es sich bei dem entstehenden Film im allgemeinen nur um ein Oberflächenkondensat der durchweg hochsiedenden Silikonöle. Die Eigenschaften der darunterliegenden Oberfläche lassen sich oft schon auf diese Weise überdecken. Viel vollkommener gelingt die Überdeckung allerdings bei Materialien, die eine echte chemische Bindung zwischen Oberfläche und Film zulassen. Hierfür eignen sich besonders Stoffe, in deren Grenzschicht sich polare oberflächenständige Gruppen mit abspaltbarem Wasserstoff (z. B. Hydroxyl- oder Aminogruppen) befinden. Die chemische Bindung des Polysiloxans an die Oberfläche erzielt man hierbei, indem man den Polykondensationsprozeß erst in Gegenwart der zu behandelnden Oberfläche ablaufen läßt, wobei als Ausgangssubstanzen neben dem später zuzuführenden Wasser Gemische aus Siliziumtetrachlorid, Mono-, Di- und Trialkylchlorsilanen verwendet werden. Diese gehen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff an den oberflächenständigen Gruppen echte chemische Bindungen mit der Oberfläche ein, welche sich in den Siloxanbrückenbildungen beim Ablauf des Polykondensationsprozesses durch den ganzen entstehenden Oberflächenfilm fortsetzen. Die Dicke und der Vernetzungsgrad des Filmes lassen sich leicht durch die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beeinflussen. Es läßt sich ohne weiteres einsehen, daß auf diese Weise die Eigenschaften der ursprünglichen Oberfläche weitestgehend denen eines Silikonproduktes weichen.

Bei einer echten chemischen Bindung der Alkylchlorsilane an den oberflächenständigen Gruppen eines Adsorbens muß offenbar der Wechsel der Oberflächeneigenschaften bereits bei einer Belegung von monomolekularer Größenordnung eintreten, da dann bereits die Träger der Eigenschaften der unbelegten Oberfläche nicht mehr wirksam sind. Filme dieser Größenordnung kann man durch Adsorption von reinen Alkylchlorsilanen herstellen. Unter Verwendung von Trialkylchlorsilanen erreicht man dabei mit Sicherheit, daß die einsetzende Reaktion nicht über die Bildung einer unmittelbar auf der Oberfläche verknüpften molekularen Schicht hinausgeht. Gleichzeitig kann man bei diesem Sorbenden aus seiner chemisch gebundenen Menge den Umsatz der unmittelbar an den oberflächenständigen Gruppen ablaufenden Reaktion ermitteln.

Adsorptionsmessungen dieser Art an Siliziumdioxyd verschiedener Modifikation sind daher ein geeignetes Mittel, um die in einer früheren Arbeit (8) vertretenen Vorstellungen über die Existenz, Anzahl und Eigenschaften von Hydroxylgruppen an der Oberfläche von kompakten Siliziumdioxydpulvern nochmals zu prüfen und zu erweitern.

B. Betrachtungen zur chemischen Adsorption an Siliziumdioxyd

In der bereits veröffentlichten Untersuchung über die Adsorptionseigenschaften und die Oberflächenstruktur von Quarzpulvern (8)

wurde gezeigt, daß das Auftreten einer spezifischen Adsorption in den untersuchten Fällen durchweg mit den oberflächenständigen Hydroxylgruppen in Zusammenhang zu bringen war. Dieser Befund wird auch auf die Alkylchlorsilane auszudehnen sein; denn ähnlich der in der zitierten Arbeit gefundenen chemischen Adsorption von Methanol durch Veresterung an den Hydroxylgruppen des Adsorbens wird auch die Verknüpfung der Alkylchlorsilane mit der SiO_2-Oberfläche vor sich gehen. Die Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen bei kompakten SiO_2-Pulvern wurde in jener Untersuchung zu etwa 6,2 μMol/m² bestimmt. Außerdem ergab sich, daß das Auftreten anderer spezifischer Adsorptionszentren, wie Gitterstörstellen etc., nur sehr geringfügig sein kann. Daher wird man erwarten können, daß die chemisch adsorbierbare Menge eines Alkylchlorsilans den obigen Wert von 6,2 μMol/m² nicht übersteigen kann. Daß er sogar wesentlich unterschritten werden muß, zeigt sich im Anschluß an die folgenden allgemeinen Feststellungen über den Umfang der chemischen Oberflächenbesetzung:

1. Die chemische Grenzflächenreaktion benötigt vielfach für ihren Ablauf eine beträchtliche Aktivierungsenergie. Diese verzögert die Reaktionsgeschwindigkeit oft erheblich, so daß innerhalb der Versuchszeit möglicherweise noch nicht alle oberflächenständigen Hydroxylgruppen reagiert haben.
2. Als Maß für den Umfang der chemischen Adsorption benutzt man üblicherweise den irreversibel adsorbierten Anteil der Gesamtadsorption, d. h. denjenigen Anteil des Sorbenden, der sich bei der für die Adsorption eingestellten Versuchstemperatur selbst durch scharfes Evakuieren nicht wieder von der Oberfläche entfernen läßt. Da aber bei höherer Belegungsdichte selbst bei homogenen Oberflächen die differentielle Adsorptionswärme häufig mit steigender Belegung abnimmt, bestimmt man mit dem irreversiblen Adsorptionsanteil nur diejenige Menge des Sorbenden, deren differentielle Adsorptionswärme einen bestimmten Betrag übersteigt. Sinkt daher wegen einer hohen Belegung ein Teil des chemisch adsorbierten Sorbenden mit seiner differentiellen Adsorptionswärme unter diesen Wert, so wird er beim scharfen Evakuieren mit desorbiert. Die aus dem irreversiblen Anteil errechnete chemisch adsorbierte Menge bleibt somit kleiner, als nach der Zahl der oberflächenständigen Hydroxylgruppen möglich wäre.
3. Wenn der Sorbend aus Molekeln besteht, die größer als der durchschnittliche Abstand zweier Hydroxylgruppen des Adsorbens sind, so wird unter Umständen bereits nach der Besetzung nur eines Teils dieser Zentren eine weniger als monomolekulare Oberflächenschicht erreicht, welche die restlichen Hydroxylgruppen an der Reaktion mit weiteren Molekeln des Sorbenden hindert.

Bei der Verwendung von Alkylchlorsilanen als Sorbenden des Siliziumdioxyds dürften die beiden ersten Gesichtspunkte allerdings keine allzu großen Schwierigkeiten für die Deutung experimenteller Ergebnisse machen. Einerseits ist wegen der bekannt leichten Hydrolisierbarkeit der Chlorsilane kaum mit einer stärker hemmenden Aktivierungsenergie zu rechnen, und andererseits wird sich eine unvollständige Belegung der freien oberflächenständigen Hydroxylgruppen durch den irreversiblen Adsorptionsanteil stets dadurch bemerkbar machen müssen, daß das Adsorbens seine adsorptiven und sonstigen Eigenschaften, die von der Existenz freier Hydroxylgruppen abhängen, zumindest teilweise beibehält.

Dagegen verdient der dritte Punkt bei den Alkylchlorsilanen erhöhte Beachtung. Aus ihm ergibt sich nämlich, daß es zumindest dann Schwierigkeiten für eine vollständige Umsetzung der Hydroxylgruppen geben kann, wenn der Sorbend bereits unterhalb einer Oberflächenkonzentration von 6,2 μMol/m² eine monomolekulare Schicht auf der SiO_2-Oberfläche ausbildet. Dies ist aber schon bei den kleinsten Vertretern der Alkylchlorsilane der Fall.

Nach Livingston und Brockway (6) beträgt beim Trimethylchlorsilan der Abstand der Si-C-Bindung 1,89 Å. Rechnet man noch den C-H-Bindungsabstand mit 1,08 Å hinzu, so ergibt sich aus einem Molekeldurchmesser von rund 5,9 Å der Platzbedarf der Molekel zu 34,8 Å². Das entspricht einer Oberflächenkonzentration für die monomolekulare Schicht von 4,77 μMol/m². Zu einem entsprechenden Wert kommt man auch bei einer Berechnung des Platzbedarfs aus der Dichte des flüssigen Trimethylchlorsilans [ϱ = 0,846 g/cm³ bei 25° C(9)], wonach man 4,65 μMol/m² für die monomolekulare Bedeckung erhält. Nur wenig günstiger sind bei derselben Berechnungsweise die Werte für das Dimethyldichlorsilan (4,91 bzw. 4,85 μMol/m²), wobei sich bei diesem Sorbenden noch die Unsicherheit ergibt, daß er mit einer und auch mit zwei Hydroxylgruppen unter Chlorwasserstoffabspaltung reagieren kann.

Durch den relativ großen Platzbedarf der Alkylchlorsilane werden die experimentell zu erwartenden Ergebnisse für die chemische Oberflächenbelegung also stark unter den

Wert der Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen herabgedrückt. Der danach günstigste, bei den Methylchlorsilanen zu berechnende Wert von etwa 4,9 μMol/m² ist möglicherweise aber immer noch zu hoch abgeschätzt, denn neben dem Einfluß nach Punkt 2 obiger Feststellungen kann auch nach Punkt 3 die geometrische Anordnung der Hydroxylgruppen auf der Adsorbensoberfläche bewirken, daß bereits bei einer weniger als monomolekularen Schicht eine Abschirmung an diesen Gruppen eintritt.

Das läßt sich anschaulich an der Kugelpackungsdarstellung der Rhomboederspaltfläche ($10\bar{1}1$) des Quarzes demonstrieren. Diese Fläche tritt wegen der Spaltbarkeitsanisotropie nach v. Engelhardt (5) als häufigste Bruchfläche des Quarzes auf und würde im Idealfall eine sterisch nicht gehinderte chemische Reaktion des Trimethylchlorsilans mit den Hydroxylgruppen der Fläche nur in der in Abb. 1 wiedergegebenen Weise ermöglichen. Wie man leicht erkennt, kommt dabei nur jede dritte Hydroxylgruppe zur Reaktion, d. h. unter diesen Bedingungen würde die chemisch adsorbierbare Menge des Trimethylchlorsilans nur wenig mehr als 2 μMol/m² betragen. Ob eine chemische Oberflächenbelegung durch die Methylchlorsilane wirklich nur in dieser aufgelockerten Form erfolgt, muß das Experiment erweisen.

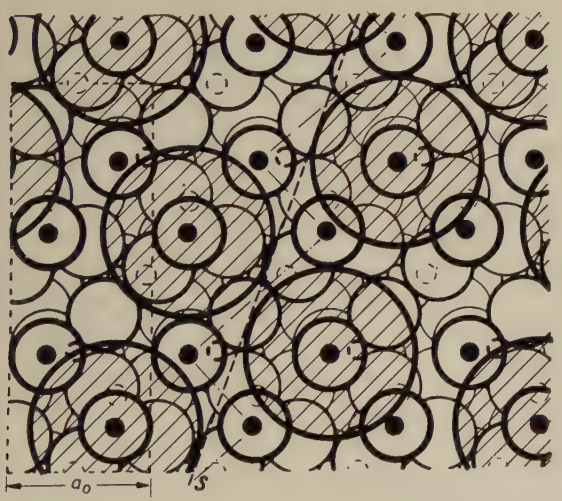


Abb. 1. Geometrie der Chemisorption von Trimethylchlorsilan auf der Rhomboederspaltfläche ($10\bar{1}1$) des Quarzes

schraffierte Kreise: chemisorbierte $(CH_3)_3Si$-Radikale
große Kreise: Sauerstoffionen
kleine Kreise: Siliziumionen
schwarze Scheiben: Wasserstoffionen bei intakter OH-Gruppenbelegung

C. Apparatur und verwendete Substanzen

Die zu den Messungen benutzte Gasadsorptionsapparatur wurde schon an anderer Stelle beschrieben (8). Dort finden sich auch Angaben über die Herkunft, Herstellung und Reinheit der Adsorbentien. Als solche wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Bergkristallpulver, Quarzglaspulver und Aerosil verwendet. Ihre Oberflächenbestimmung erfolgte nach der BET-Methode durch die Adsorption vor Argon bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs.

Als Sorbenden wurden Dimethyldichlorsilan, das die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, freundlicherweise zur Verfügung stellten, zu orientierenden Versuchen und Trimethylchlorsilan von der Fluka AG, Schweiz, in Originalampullen zu den Hauptversuchen benutzt. Die 10 g-Behälter wurden unter reiner Argonatmosphäre bzw. erst in der Apparatur unter Vakuum geöffnet. Der Inhalt wurde unter Verwerfen eines reichlichen Vorlaufs, der zugleich für eine Reaktion und Oberflächenbelegung an den Glaswänden der Apparatur sorgte, zu etwa zwei Dritteln in einen Vorratsbehälter der evakuierten Apparatur für die Messungen überdestilliert.

D. Meßergebnisse

1. Allgemeines

Die volumenometrische Aufnahme von Adsorptionsisothermen war bei den Methylchlorsilanen aus zweierlei Gründen nicht möglich. Erstens wird bei der Oberflächenreaktion Chlorwasserstoff frei, der, wie die Versuche erwiesen, nur wenig adsorbiert wurde und überwiegend in der Gasphase vorlag, und zweitens ergab sich bereits in den Vorversuchen, daß sämtliche üblichen Hochvakuumfette die Chlorsilane in merklichem Umfang reversibel absorbieren. Damit wurden überhaupt alle volumenometrischen Messungen je nach Meßanordnung mehr oder weniger unzuverlässig, und es mußte auf die Isothermenmessungen verzichtet werden.

Die chemische Reaktion an der Oberfläche kann sich bei Drucken um 100 Torr durchaus über mehrere Stunden hinziehen. Dieser Befund ergab sich bei orientierenden Veruchen aus dem infolge der Chlorwasserstoffentwicklung zuerst stärker und später sehr schwach ansteigenden Druck.

Unter Verzicht auf die quantitative Bestimmung der gesamtadsorbierten Menge erfolgte die Belegung der Oberfläche mit den Sorbenden daher in der Weise, daß diese bei einem Druck, der etwas niedriger als der zugehörige Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur war, etwa 20 Stunden lang bei 25°C mit dem Adsorbens in Kontakt gebracht wurden. Danach wurde die Temperatur auf 150°C erhöht und nach einigen Stunden bei derselben Temperatur die Adsorptionszelle so lange evakuiert, bis der Druck auf weniger als 10^{-4} Torr absank. Der nach dieser Behandlung auf der Adsorbensoberfläche zu-

rückgebliebene Anteil der Gesamtadsorption wurde als chemisch adsorbiert betrachtet. Testversuche zeigten, daß bei der Reaktion evtl. adsorbierter Chlorwasserstoff nicht mehr dabei ist.

2. Messung der chemischen Oberflächenbelegung

Die Bestimmung der chemischen Oberflächenbelegung erfolgte bei den verwendeten Sorbenden einfach dadurch, daß die Oberfläche mit Sauerstoff abgebrannt und die Verbrennungsprodukte untersucht wurden. Da als letztere nur Kohlendioxyd und Wasser in Frage kamen, gelang ihre Trennung und volumenometrische Messung leicht durch Verwendung von flüssiger Luft und Kohlensäure-Methanol-Kältemischungen als Kühlbäder. Als Abbrandtemperatur wurde 800° C gewählt, da in Parallelversuchen bis zu dieser Temperatur auch die thermische Zersetzung der chemischen Belegung untersucht wurde.

Die Messungen wurden in zwei Versuchsreihen vorgenommen. Bei der ersten war die chemische Belegung der Adsorbentien nach dem Evakuieren bei 25° C erfolgt, während die Adsorbentien der zweiten Reihe erst belegt wurden, nachdem sie im Vakuum bei 800° C ausgeheizt worden waren. Die oberen Abschnitte der Tabellen 1 und 2 zeigen die zugehörigen experimentellen Ergebnisse. Zu ihrer Auswertung ist folgendes zu bemerken:

Versuchsreihe 1:

Die Adsorbentien sind infolge ihrer Vorbehandlung frei von physikalisch adsorbiertem Wasser und tragen die intakte Hydroxylgruppenbelegung (8). Nach der chemischen Belegung durch die Chlorsilane müssen daher die nicht belegten Hydroxylgruppen beim Abbrand mit Sauerstoff als Wasser wiederzufinden sein. Tatsächlich erhält man dieses aus dem Überschuß des gefundenen Wassers über den stöchiometrisch aus der Kohlendioxydmenge zu errechnenden Wasseranteil aus den Methylgruppen. Der untere Teil der Tab. I zeigt die entsprechende Auswertung. Für das Dimethyldichlorsilan gelingt sie gut unter der Annahme, daß beide Chloratome hydrolysiert wurden. Die Werte für die chemische Belegung schwanken bei den ersten sechs Messungen um etwa 2,5 μMol/m². Der höhere Wert beim Aerosil wurde durch Kondensation des Sorbenden an der Probe erzielt, während bei der Quarzglasprobe möglicherweise ein Meßfehler unterlaufen ist.

Versuchsreihe 2:

Die Hydroxylgruppenbelegung der Adsorbentien ist hier wegen der vorgenommenen Behandlung bei 800° C weitgehend abgebaut. Daher sollten praktisch keine Zentren mehr auf der Oberfläche sein, an denen eine Reaktion der Sorbenden stattfinden könnte. Tatsächlich wurde auch während der Belegung mit den Sorbenden bei dieser Versuchsreihe kaum eine Druckzunahme infolge Chlorwasserstoffentwicklung bemerkt. Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, ist auch der Abbrand der irreversiblen Belegung hier wesentlich kleiner als bei bei den ungeglühten Adsorbentien. Das Mengenverhältnis der CO_2-Fraktion zur H_2O-Fraktion liegt beim Dimethyldichlorsilan nahe bei 4:3 und beim Trimethylchlorsilan um 1:1. Die Deutung dieser Tatsache gelingt nur unter der Annahme, daß hier bei der irreversiblen Adsorption im wesentlichen keine Hydrolyse der Chloratome erfolgte und diese beim Abbrand als Chlorwasserstoff in der CO_2-Fraktion wiederzufinden sind. Auf diese Weise errechnet man die im unteren Teil der Tab. II wiedergegebenen Werte für die irreversible Belegung der hydroxylgruppenfreien SiO_2-Adsorbentien. Sie schwanken um ein Mittel von etwa 0,65 μMol/m².

Tabelle 1

Abbrand der chemischen Belegung bei 25° C vorevakuierter SiO_2-Adsorbentien (in μMol/m²)

	Bergkristall (11,3 m²/g)				Aerosil (136 m²/g)			Quarzglas (6,1 m²/g)
CO_2-Fraktion	5,14	7,55	7,12	6,96	8,13	7,49	10,48	11,23
H_2O-Fraktion	9,84	13,37	12,69	12,55	14,26	13,15	17,75	17,84
Sorbend	$(CH_3)_2SiCl_2$			$(CH_3)_3SiCl$			flüssig	
chemische Belegung aus der								
CO_2-Fraktion	2,57	2,52	2,37	2,32	2,71	2,50	3,49	3,74
stöchiometr. H_2O-Überschuß	2,13	2,04	2,01	2,11	2,06	1,91	2,03	0,99
unbelegte OH-Gruppen	4,26	4,08	4,02	4,22	4,12	3,82	4,06	1,98
ursprüngliche OH-Gruppen	6,83	6,60	6,39	6,54	6,83	6,32	7,55	5,72

3. Messung des thermischen Abbaus der chemischen Belegung

Die Untersuchung des thermischen Abbaus der chemischen Belegung wurde vorgenommen, um einen gewissen Anhalt für die Stabilität der Bindung des Sorbenden an die Oberfläche zu gewinnen. Wegen der Ähnlichkeit der Ergebnisse bei der Bestimmung der chemisch adsorbierten Mengen an den einzelnen Adsorbentien wurde der thermische Abbau nur am Bergkristallpulver untersucht. Die abgebauten Gase und Dämpfe

Tabelle 2

Abbrand der irreversiblen Belegung bei 800° C vorevakuierter SiO_2-Adsorbentien (in μMol/m²)

	Bergkristall (11,3 m²/g)				Aerosil (136 m²/g)	Quarzglas (6,1 m²/g)
CO_2-Fraktion	2,04	2,63	3,06	2,42	2,19	2,86
H_2O-Fraktion	1,70	2,64	2,92	2,53	2,31	3,05
Sorbend	$(CH_3)_2SiCl_2$		$(CH_3)_3SiCl$			
chemische Belegung aus der						
CO_2-Fraktion aus der	0,51	0,66	0,77	0,61	0,55	0,72
H_2O-Fraktion	0,57	0,62	0,73	0,63	0,58	0,76
Mittelwert	0,53	0,64	0,75	0,62	0,56	0,74

wurden durch Kühlbäder mit flüssigem Sauerstoff und Kohlensäure-Methanol-Kältemischungen in drei Fraktionen aufgeteilt.

Die Abb. 2 und 3 geben die Abbaukurven der beiden verwendeten Sorbenden an den ungeglüht bzw. geglüht vorbehandelten Bergkristallproben wieder. In allen Fällen bestand die erste Fraktion, in der sich alle Abbauprodukte befanden, die bei — 183° C noch einen merklichen Dampfdruck haben, aus Wasserstoff und einfachen Kohlenwasserstoffen. Dieser Befund ergab sich aus ihrer Verbrennung mit Sauerstoff. Das Verhältnis C:H war dabei durchweg kleiner als 1:3 und der fehlende Kohlenstoff konnte stets erst am Ende des Abbauversuches bei 800° C durch einen abschließenden Abbrand mit Sauerstoff von der Oberfläche entfernt werden. Die zugehörigen Kohlendioxydmengen schwankten und betrugen zwischen 0,4 μMol/m² bei vorgeglühtem und 1,9 μMol/m² bei ungeglühtem Bergkristall.

Neben der niedrigsten Fraktion der Abbauprodukte fand sich an den nicht geglühten Proben praktisch nur noch Wasser und an den geglühten Proben hauptsächlich nur noch eine bei — 78° C abpumpbare Fraktion, die wegen der entsprechenden Abbrandergebnisse als Chlorwasserstoff angesprochen wurde.

Der Verlauf der Kurven und die Art der Abbauprodukte lassen erkennen, daß der Hauptabbau der Sorbenden erst oberhalb etwa 300° C beginnt und nur unter gleichzeitiger thermischer Zersetzung vor sich geht.

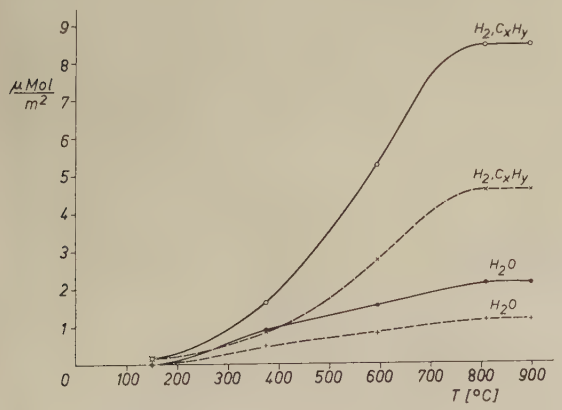


Abb. 2. Kurven des thermischen Abbaus an Bergkristall, dessen chemische Belegung nach dem Evakuieren bei 25° C erfolgte

———: $(CH_3)_3SiCl$-Abbau - - - - - - - - -: $(CH_3)_2SiCl_2$-Abbau

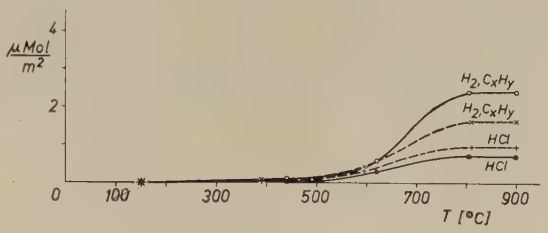


Abb. 3. Kurven des thermischen Abbaus an Bergkristall, dessen chemische Belegung nach dem Ausheizen bei 800° C erfolgte.

———: $(CH_3)_3SiCl$-Abbau - - - - - - - - -: $(CH_3)_2SiCl_2$-Abbau

4. *Adsorptionsmessungen an der chemisch belegten Oberfläche*

In der bereits zitierten Arbeit (8) wurde festgestellt, daß bei den kompakten SiO_2-Adsorbentien die reversible Adsorption von Wasser in erster Linie als Hydrathüllenbildung an den Hydroxylgruppen der Oberfläche erfolgt. Um daher festzustellen, in welchem Maße noch Hydroxylgruppen auf der chemisch belegten Oberfläche wirksam sind, wurde bei 25° C eine Adsorptionsisotherme mit Wasserdampf an einer nach dem Evakuieren bei 25° C mit Trimethylchlorsilan vorbelegten Aerosilprobe aufgenommen.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis zusammen mit einer an unbehandeltem Aerosil aufgenommenen Isothermen. Beide Kurven lassen sich formelmäßig nach der von Brunauer, Emmett und Teller (3) modifizierten Langmuirschen Isothermengleichung

$$n_{rev} = \frac{n_0 b p}{1 + b p} \left(\frac{1}{1 - p/p_s} \right) \qquad [1]$$

darstellen.

Dabei bedeuten n_{rev} die pro Quadratmeter des Adsorbens beim Gleichgewichtsdruck p reversibel adsorbierte Menge des Wassers, n_0 die pro Quadratmeter Adsorbens adsorbierte Menge Wasser bei der Sättigungsbelegung, p_s der Sättigungsdruck des Wassers bei der Isothermentemperatur und b ein temperaturabhängiger Faktor, der im wesentlichen die differentielle Adsorptionswärme des Wassers enthält.

Aus den Messungen ergibt sich bei 25° C mit $p_s = 23{,}76$ Torr (4) für das unbehandelte Aerosil

$$n_0 = 5{,}6\ \mu\text{Mol/m}^2 \quad \text{und} \quad b = 0{,}703\ \text{Torr}^{-1}$$

[vgl. auch frühere Ergebnisse am Bergkristall (8)]. Unter Beibehaltung dieses b-Wertes gelingt die Darstellung

der Isothermen an dem mit Trimethylchlorsilan belegten Aerosil in guter Näherung mit

$$n_0 = 0{,}46\ \mu\text{Mol/m}^2.$$

Offenbar wird also die mit Wasser belegbare Oberfläche des Aerosils durch die chemische Vorbelegung mit Trimethylchlorsilan stark vermindert.

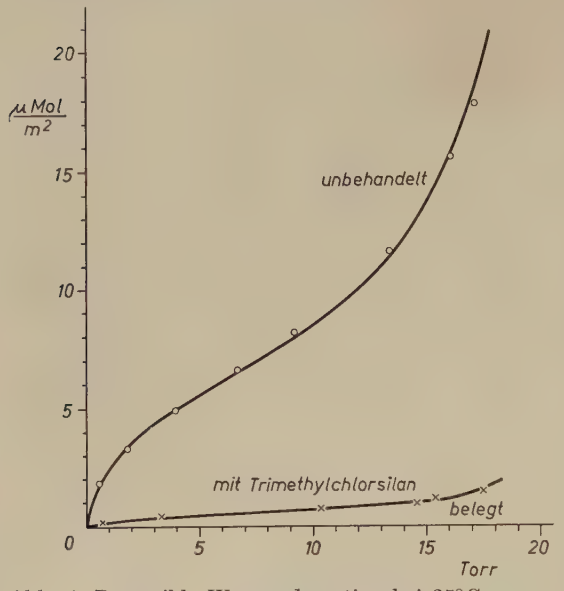


Abb. 4. Reversible Wasseradsorption bei 25°C an unbehandeltem bzw. mit Trimethylchlorsilan behandeltem Aerosil

Eine andere Möglichkeit, die chemisch belegte Oberfläche auf die Wirkung noch vorhandener Hydroxylgruppen zu prüfen, bot sich in der Untersuchung der Ammoniakadsorption an solchen Flächen an.

Der Verlauf der reversiblen Adsorptionsthermen des Ammoniaks bei intakter bzw. bei fehlender Hydroxylgruppenbelegung der SiO_2-Oberflächen wurde bereits eingehend gemessen und theoretisch erfaßt (8). Die zugehörigen Kurven finden sich in Abbildung 5 zusammen mit den entsprechenden Meßpunkten und deren Kurvenverlauf bei mit Trimethylchlorsilan vorbelegtem Aerosil und Bergkristall. Man sieht, daß die letzte Kurve

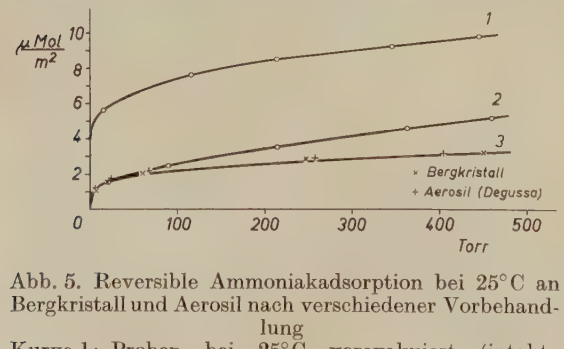


Abb. 5. Reversible Ammoniakadsorption bei 25°C an Bergkristall und Aerosil nach verschiedener Vorbehandlung

Kurve 1: Proben bei 25°C vorevakuiert (intakte Hydroxylgruppenbelegung)
Kurve 2: Proben bei 800°C vorevakuiert (Oberfläche hydroxylgruppenfrei)
Kurve 3: Proben mit Trimethylchlorsilan vorbelegt

nahe der Isothermen der Oberfläche ohne Hydroxylgruppen verläuft und bei höheren Drucken sogar merklich darunter bleibt.

Auch die neue Kurve läßt sich wie die früheren als Überlagerung zweier Langmuirisothermen durch die Gleichung

$$n_{rev} = \frac{n_1 b_1 p}{1 + b_1 p} + \frac{n_2 b_2 p}{1 + b_2 p} \qquad [2]$$

darstellen. In Tab. III sind die zugehörigen Konstanten denen der früheren Isothermen gegenübergestellt. Wie man erkennt, gleichen sie sich den Werten für die hydroxylgruppenfreie Oberfläche gut an.

Tabelle 3
Konstanten der Ammoniakisothermen nach Gleichung (Gl. 2)

Oberflächenbeschaffenheit der Adsorbentien	n_1 μMol/m²	b_1 Torr^{-1}	n_2 μMol/m²	b_2 Torr^{-1}
mit OH-Gruppen	7,8	$0{,}85 \cdot 10^{-3}$	6,64	0,198
ohne OH-Gruppen	7,8	$0{,}85 \cdot 10^{-3}$	1,94	0,198
mit $(CH_3)_3Si$-Gruppen	7,8	$0{,}44 \cdot 10^{-3}$	1,94	0,198

5. *Löslichkeitsmessungen*

Das mit Trimethylchlorsilan behandelte Aerosil läßt sich nicht ohne weiteres in Wasser einbringen, da es durch die vorausgegangene Behandlung hydrophob wurde und vom Wasser praktisch nicht mehr benetzt wird. Es schwimmt auf der Wasseroberfläche und läßt sich nur teilweise durch intensives Schütteln in einer milchigen Form emulgieren.

Unbehandeltes Aerosil wird von Wasser sofort benetzt und erreicht in wässrigen Lösungen verhältnismäßig schnell einen Grenzwert von gelöster molybdataktiver Kieselsäure, der im Gebiet des Neutralpunktes um 100 γ/cm³, d. h. 1,7 μMol/cm³ liegt (1) (2).

Es lag nahe zu vermuten, daß die Trimethylchlorsilanbelegung wegen ihrer hydrophobierenden Wirkung auch einen Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aerosils ausüben wird, zumal sich in mehreren Versuchen die erzielte chemische Belegung bei 150°C gegenüber Wasserdampf von etwa 20 Torr als praktisch resistent erwiesen hatte.

Die Lösungsversuche wurden in der Weise vorgenommen, daß jeweils 1 Gramm unbehandeltes bzw. chemisch belegtes Aerosil einer gleichen Behandlung in 100 cm³ 1%iger $NaHCO_3$-Lösung, deren p_H-Wert man mit fester Kohlensäure einstellte, unterworfen wurden. In bestimmten Zeitabständen wurden dann durch Probeentnahmen die erreichten Konzentrationen an molybdataktiver Kieselsäure ermittelt. Zur Messung diente die „Molybdänblau-Methode"[1]). Tab. 4 zeigt die Ergebnisse.

[1]) Einzelheiten und weitere Literaturangaben bei Stegemann und Fitzek (7). Letzterem ist auch die Durchführung der Analysen zu danken.

Tabelle 4

Kieselsäurebestimmung aus der Auflösung verschieden behandelten Aerosils in 1%igen Natriumbikarbonatlösungen

	gelöste Mengen (in γ/cm^3)			
$p_H = 6,9$	unbehandeltes Aerosil		mit Trimethylchlorsilan behandeltes Aerosil	
Versuchsdauer	ungeschüttelte Probe	geschüttelte Probe	ungeschüttelte Probe	geschüttelte Probe
24	84,5	94,5	13,0	20,5
48	96,0	100,0	59,0	106,0
72	103,0	103,0	90,0	115,0
184	104,0	104,0	190,0	112,0
$p_H = 7,6$				
24		97,4		88,0
48		98,3		97,9
72		98,6		97,4
120		103,0		108,0

Daraus ergibt sich, daß der Lösungsvorgang durch die chemische Belegung mit Trimethylchlorsilan und den so erzielten hydrophoben Charakter des Aerosils keineswegs unterbunden, sondern nur verlangsamt wird. Aber auch dieser Effekt ist bereits im schwach alkalischen Bereich nur noch unerheblich. Bemerkenswerterweise wird bei der Ablösung von Kieselsäure von der Aerosiloberfläche Trimethylchlorsilanbelegung nur sehr langsam abgebaut. Nach achtwöchigem Schütteln des Aerosils in der Lösung enthielt die Oberfläche immer noch etwa zwei Drittel der Anfangsbelegung.

E. Diskussion der Ergebnisse

Die Bestimmung der chemischen Belegung der verschiedenen kompakten SiO_2-Adsorbentien läßt bei den verwendeten Methylchlorsilanen als Sorbenden keinen sicher feststellbaren Unterschied zwischen den einzelnen SiO_2-Modifikationen erkennen. Die meisten Messungen bei zuvor intakter Hydroxylgruppenbelegung liegen um einen Mittelwert von 2,5 μMol/m². Wie ein Meßergebnis am Aerosil und die Quarzglasmessung dabei nahelegen, läßt sich möglicherweise die Belegung durch Kondensation des Sorbenden am Adsorbens bzw. durch eine noch längere Adsorptionsdauer noch etwas erhöhen. Durchweg erreicht die chemisch adsorbierte Menge jedoch nicht den theoretisch möglichen Wert für eine dichte monomolekulare Bedeckung (vgl. S. 40). Die Belegung ist vielmehr nur wenig höher als die Überlegungen an Hand der Abb. 1 vermuten ließen. Offenbar ist auch bei den amorphen Modifikationen des Siliziumdioxyds die Anordnung der Hydroxylgruppen in der Oberfläche so verteilt, daß die Abdeckung dieser Reaktionszentren bereits vor der Bildung einer dichten monomolekularen Schicht erreicht wird. Die Übereinstimmung zwischen kristallinen und amorphen SiO_2-Modifikationen, die auch schon früher bei relativ kleinen Sorbenden festgestellt wurde (8), läßt sich, wie auch die anderen Meßergebnisse hier zeigen, ebenfalls in den in dieser Arbeit untersuchten Fällen erkennen.

An der Oberfläche mit intakter Hydroxylgruppenbelegung erfolgt nach den Ergebnissen des thermischen Abbaus der chemischen Adsorption diese offenbar durchweg, sowohl beim Trimethylchlorsilan als auch beim Dimethylchlorsilan, unter Abspaltung aller Chloratome. Beim Dimethylchlorsilan tritt dabei anscheinend keine Polykondensation zu fadenförmigen Siloxanen ein, zumindest aber sind diese, falls sie entstehen, relativ kurz und liegen bei einem dem Kondensationsgrad proportionalen Platzbedarf in der in Abb. 6 wiedergegebenen Weise auf der Oberfläche fest.

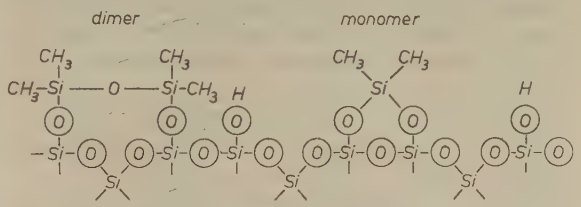


Abb. 6. Mögliche Bindungsformen des Dimethyldichlorsilans auf der SiO_2-Oberfläche

Die irreversible Adsorption der beiden verwendeten Sorbenden wurde an den hydroxylgruppenfreien SiO_2-Oberflächen erwartungsgemäß verhältnismäßig klein. Mit durchschnittlich 0,65 μMol/m² hat sie einen Wert, für den bei der irreversiblen Ammoniakadsorption schon früher die Wirkung von Störstellen vermutet wurde (8). Diese Annahme liegt auch hier nahe, da die Messungen zeigen, daß bei der irreversiblen Adsorption in diesen Fällen im wesentlichen keine Chlorabspaltung eintrat.

Die Frage, ob die SiO_2-Oberfläche mit der intakten Hydroxylgruppenbelegung von etwa 6,2 μMol/m² nach der ermittelten chemischen Belegung mit ca. 2,5 μMol/m² $(CH_3)_3Si$-Gruppen wirklich so abgedeckt ist, daß die nicht umgesetzten Hydroxylgruppen ihre adsorptive Wirksamkeit verlieren, kann auf Grund der Adsorptionsversuche mit Wasser und Ammoniak wohl weitgehend bejaht werden.

Die Wasserdampfisothermen zeigen, daß die an der chemisch belegten Oberfläche vom Wasser noch besetzbaren Stellen gegenüber denen an der nicht chemisch belegten Oberfläche auf etwa 8% abgefallen sind, wobei man die gefundene Zentrenmenge von 0,46 μMol/m² möglicherweise als Störstellen ansehen kann.

Entsprechend ist auch der Befund aus den Ammoniakisothermen. Die Isotherme an der chemisch belegten Oberfläche zeigt hier fast denselben Verlauf wie an der bei 800°C geglühten Oberfläche, welche keine Hydroxylgruppen mehr aufweist. Bei höheren Drucken verläuft die erstgenannte Isotherme sogar niedriger. Dabei handelt es sich um eine an der chemisch belegten Oberfläche schwächere Adsorption an den Zentren der normalen Oberflächenadsorption, für welche $n_1 = 7{,}8\ \mu\text{Mol/m}^2$ gilt. Das ist dadurch zu erklären, daß das Ammoniak an der nicht abgedeckten SiO_2-Oberfläche noch merklich zur Bildung von Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffionen des Siliziumdioxyds neigt [vgl. die Diskussion der Ammoniak-Adsorptionswärmen (8)], während diese Möglichkeit an den Methylgruppen der chemisch belegten Oberfläche entfällt. Daher liegt auch der errechnete zugehörige b_1-Wert niedriger als bei den nicht chemisch belegten Oberflächen.

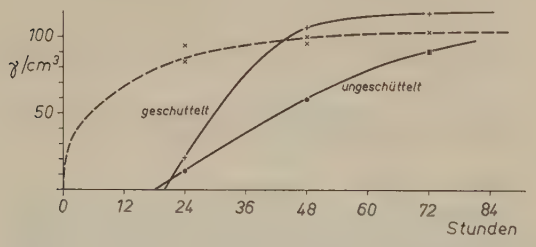


Abb. 7. Zeitliche Zunahme der Konzentration der molybdataktiven Kieselsäure durch Auflösung von Aerosil
------- unbehandeltes Aerosil
——— mit Trimethylchlorsilan behandeltes Aerosil

Am sinnfälligsten zeigt sich die Veränderung der SiO_2-Oberfläche durch die chemische Belegung natürlich bei den Versuchen, die behandelten Adsorbentien in Wasser einzubringen. Dem danach offensichtlich hydrophoben Charakter der Präparate scheinen dagegen die quantitativen Ergebnisse der Ermittlung der in Lösung gegangenen molybdataktiven Kieselsäure nur sehr unvollkommen zu entsprechen. Man sieht aber dennoch bei genauerer Prüfung der Ergebnisse für den p_H-Wert 6,9 an Hand der graphischen Darstellung der zeitlichen Konzentrationsabhängigkeit der molybdataktiven Kieselsäure bei der Ablösung von chemisch belegtem Aerosil in Abb. 7, daß die Siloxanbindungen der $(CH_3)_3Si$-Gruppen in merklichem Umfange offenbar doch erst nach Ablauf von etwa 18 bis 20 Stunden hydrolisiert werden, so daß das Aerosil nicht eher beginnen kann, Kieselsäure in Lösung zu schicken. Die Lösungsgeschwindigkeit scheint daher bis in die Nähe des Grenzwertes der molybdataktiven Kieselsäure nahezu konstant zu sein und ist sicher kleiner als die Anfangslösungsgeschwindigkeit von unbehandeltem Aerosil. Wahrscheinlich beruht hierauf die Tatsache, daß bei Tierversuchen mit Aerosil, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, die Tiere ein Vielfaches der tödlichen Dosis des Aerosils überlebten, wenn dieses zuvor mit Trimethylchlorsilan behandelt wurde.

Die Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung durch die Hauptverwaltung der Bergbau-Berufsgenossenschaft Bochum durchgeführt.

Zusammenfassung

Auf Grund der Ergebnisse früherer Untersuchungen (8) wird der mögliche Umfang der chemischen Reaktion von Methylchlorsilanen mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von Siliziumdioxyd abgeschätzt.

Die chemische Adsorption von Dimethyldichlorsilan und Trimethylchlorsilan an Bergkristall, Aerosil und Quarzglas wird durch Abbrennen der Adsorbensoberfläche mit Sauerstoff bei 800°C untersucht. Es ergibt sich, daß die chemische Adsorption 2,5 μMol/m² beträgt, wenn vor der chemischen Belegung die Hydroxylgruppenbelegung der Oberfläche intakt war. Fehlte diese, so tritt eine irreversible Adsorption von nur 0,65 μMol/m² ein.

Ein merklicher Unterschied zwischen kristallinem und amorphem Siliziumdioxyd wird bei den verwendeten Adsorbentien nicht gefunden.

Durch Gasadsorptionsmessungen mit Wasser und Ammoniak wird gezeigt, daß die gefundene chemische Belegung der Adsorbentien ausreicht, um auch die adsorptive Wirksamkeit der nicht umgesetzten Hydroxylgruppen auszuschalten.

Die Lösungsgeschwindigkeit des mit Trimethylchlorsilan belegten Aerosils, das einen hydrophoben Charakter zeigte, wird untersucht. Es erweist sich, daß die in Lösung geschickte Kieselsäuremenge bereits im schwach alkalischen Bereich praktisch genau so hoch wie bei unbehandeltem Aerosil ist. Bei $p_H = 6{,}9$ dagegen nimmt die Lösungsgeschwindigkeit erst nach etwa 18 Stunden einen nennenswerten Betrag an, da erst dann genügend $(CH_3)_3Si$-Gruppen an der Oberfläche abhydrolisiert sind. Diese Hydrolyse umfaßt nach acht Wochen ein Drittel der Anfangsbelegung.

Schrifttum

1) Alexander, G. B., W. M. Heston und R. K. Iler, J. Phys. Chem. **58**, 453 (1954).
2) Baumann, H., Beitr. Silikoseforschg. **37**, 47 (Bochum 1955).
3) Brunauer, St., P. H. Emmett und E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
4) D'Ans, J. und E. Lax, Taschenb. f. Chemik. u. Physiker (Berlin 1943).
5) v. Engelhardt, W., Nachr. d. Akad. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. **1944**, 43.
6) Livingston, R. L. und L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc. **68**, 719 (1946).
7) Stegemann, H. und J. Fitzek, Beitr. Silikoseforschg. **31**, 31 (Bochum 1954).
8) Stöber, W., Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).
9) Taylor, A. G. und B. V. de G. Walden, J. Am. Chem. Soc. **66**, 842 (1944).

Reply to E. A. Hauser's Criticism on H. van Olphen's Paper in "Report on the Fourth National Clay Conference"[1])

By H. van Olphen (Houston, Texas)[2])

(Eingegangen am 7. April 1956)

Since my paper was misquoted in Hauser's criticism, the abstract contained in the original manuscript follows here:

Forces between suspended Bentonite Particles

"Purified sodium bentonite suspensions in water display rigidity at concentrations as low as about *2* percent. On addition of NaCl the yield stress decreases, but beyond about 5 meq/liter of NaCl it increases. The same is true for the relative viscosities and the sediment volumes of more dilute suspensions. This is interpreted as a flocculation-deflocculation-flocculation sequence. The paradoxial phenomenon of flocculation of the clean suspensions is explained by the concept of positive edge charge of the clay plates, allowing positive edge to negative flat surface flocculation.

Both the purified and the salt-flocculated gels show Bingham flow behavior. When Goodeve's analysis of Bingham flow is applied, the linking force between the clay plates in the pure gels is computed at about 10^{-4} dyne.

The salt-flocculated gels show thixotropic hysteresis, whereas the pure gels set immediately after stirring. This means that there is no energy barrier for gelation in the pure gels, which is in line with the proposed mechanism of association due to Coulomb attraction. In the salt-flocculated gels there must be an energy barrier causing thixotropic hysteresis. This might be expected from the summation of residual double-layer repulsion and van der Waals attraction. Considering thixotropic stiffening as slow coagulation, the height of the energy barrier could be calculated from the thixotropic increase of the modulus of elasticity with time after previous shear breakdown of the structure. The reasonable value of 7 kT was found for the height of the energy barrier of a gel containing 30 meq/liter of NaCl."

It is not claimed in the paper that "the minimum concentration of a bentonite sol which would give a thixotropic system was well over 3 percent." The paper only shows that the minimum concentration of a sodium bentonite suspension which would give a Bingham system with the lowest measured Bingham yield stress of 5 dynes/cm^2 is between 1 and $2^1/_2$ percent, depending on the size fraction used and on the electrolyte content.

In the discussion which followed the presentation Hauser told the autor "that a thixotropic gel could be obtained already at a concentration of 0.05 percent clay." Undoubtedly particle interaction makes itself felt at lower concentrations than 1 percent. There are many indications of some structure formation in dilute clay suspensions, which is not surprising if one considers the size and shape of clay particles: if one would line up all the particles in 100 ml of a 0.01-percent sodium bentonite suspension, a ribbon of the order of a thousand miles in length would be obtained.

Therefore, weakly linked networks could certainly be formed in such suspensions and their disturbance and recovery would give phenomena which are analogous to thixotropy. Hauser, in one of his classical papers on thixotropy, referred to these dilute systems as thixotropic sols (2). My paper, however, did not deal with these extremely dilute electrolyte containing clay suspensions.

Hauser's statement that "thixotropy has nothing to do with coagulation at all" is contrary to most concepts on thixotropy which are found in the literature. (For a discussion see reference 3, pages 10–11 and reference 4, pages 363–366.) His remark is probably rather the result of a disagreement on terminology. Gelation of inorganic hydrosols on addition of electrolyte, which is frequently shown by those sols containing anisodimensional particles, is seen as an initial stage of flocculation (the Schulze-Hardy rule applies): Preponderant particle attraction leads to particle fixation in a framework. When such a framework is disturbed by shear, its thixotropic recovery is analogous to slow coagulation. In another of his classical studies on thixotropy Hauser also concludes that networks are formed (5). This is certainly what may be described as a form of coagulation.

The coagulating attractive forces in these types of sols, however, may be of three different types:

1) Attraction between a positive double layer on clay edges to a negative double layer on the flat surfaces of the clay particle. In our work this mechanism is postulated for the pure sodium bentonite gels. The absence of an energy barrier in this system would explain its nonthixotropic character.

2) Predominating van der Waals attraction due to compression of the double layer by electrolyte, which reduces the range of the electrical repulsion forces. At moderate

[1]) Kolloid-Z. **145**, 46–48 (1956).

[2]) 3737 Bellaire Boulevard, Houston 25, Texas, USA.

electrolyte concentration a small energy barrier remains which causes a slow recovery of the structure after disturbance by shear. This concept was applied to the salt-containing bentonite gels which show thixotropic hysteresis.

3) Anisodimensional particles may be fixed in a parallel position at a considerable distance, owing to a secondary minimum in the potential curve (see reference 3, pages 12, 13, 124, 125, 184). This picture, which is often used to explain tactoid formation and schiller layers (Schillerschichten), has not been applied in my paper since it did not seem to be able to explain the remarkable sequence of nonthixotropic gelation, breakdown of the gel, and thixotropic gelation on addition of increasing amounts of salt to the pure gels. Also other studies, particularly those on the effects of small amounts of specific anions on the yield stress of both pure and salt containing bentonite gels (6) obtain a very reasonable explanation when the second picture is applied.

The only theory which does not apply particle attraction in some way is the now obsolete long-range hydration theory. The adsorption energy of water on bentonite falls off very rapidly in the first few layers of water (7) and there is no physical basis for rigidifying effects on the water by the charged particles over such particle distances as occur in those suspensions where gelation occurs. [See also the discussions of Hofmann (8).]

That my work was "based on mathematics rather than on experimental facts" must be denied since the manuscript contains a considerable amount of data on yield stress, differential and Newtonian viscosity, modulus of elasticity, and ultracentrifuge sediment volumes of gels and sols of carefully purified monoionic bentonite suspensions of different particle size fractions, at different electrolyte concentrations and different clay concentrations.

The data were all obtained for sodium bentonite, but, as was mentioned in the verbal presentation, work on calcium bentonite is in progress since the author is well aware of the rather pronounced differences in the rheological behavior of different ion forms of bentonite.

References

1) Hauser, E. A., Kolloid-Z, **145**, 46–48 (1956).

2) Hauser, E. A. Kolloid-Z. **48**, 57–61 (1929).

3) Verwey, E. J. W., and J. Th. G. Overbeck, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).

4) Kruyt, H. R., Colloid Science, Part I (Amsterdam 1952).

5) Hauser, E. A., and C. E. Reed, J. Phys. Chem. **41**, 910–934 (1937).

6) van Olphen, H., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **69**, 1313–1322 (1950).

7) van Olphen, H., Proc. Second Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, N.A.S-N.R.C., 418–439 (1954).

8) Hofmann, U., Kolloid-Z. **125**, 86–99 (1952).

Buchbesprechungen

Justus von Liebig. Von H. von Dechend. 141 Seiten mit 3 Tabellen. (Weinheim 1953, Verlag Chemie GmbH.) Preis: geb. DM 8,40.

Das Buch ist im wesentlichen eine Zusammenstellung von Briefen, die Liebig an andere schrieb und die ihm zugingen. Insofern hat der Leser einen besonders persönlichen Eindruck in den Lebenskreis Liebigs.

Einige bibliographische Bemerkungen, einiges aus der Autobiographie am Anfang, die Zusammenstellung sämtlicher Veröffentlichungen und eine Literaturzusammenstellung über Bibliographisches von Liebig, sowie eine Personentafel (Namen von Zeitgenossen, mit denen er in engerem Kontakt stand) ergänzen die Ausführungen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Die Gestalt großer Moleküle als Beispiel für das Wesen spezieller und allgemeiner Forschung. Von W. Kuhn-Basel (Baseler Universitätsreden, Heft 36) 21 Seiten. (Basel 1955, Verlag Helbing & Lichtenhahn.) Preis: brosch. DM 2,80.

Verfasser behandelt am Beispiel seines Muskelmodells das Problem, wie durch Zusammenwirken vieler spezieller Disziplinen schließlich konkrete Aussagen über Vorgänge entstehen. Selbst wenn die Auslösung der Muskeltätigkeit im lebenden Gewebe noch eine andere als die im Modell angegebene sein sollte, so gibt das gewonnene Bild doch prinzipielle Erkenntnisse, nämlich darüber, wie chemische Energie über Gestaltsänderungen makromolekularer Netzwerke in mechanische umgewandelt werden kann.

Das Erstaunliche bei solchen Erkenntnissen ist die Tatsache, daß sie auf Grund der erst seit wenigen Jahrzehnten laufenden speziellen Forschungen an Makromolekülen und der ebenfalls erst seit vergleichsweise wenigen Generationen laufenden exakten Naturforschung entstehen konnten. Intensive Spezialforschung und allgemeine Forschung mußten zusammenwirken, wobei im einzelnen quantitative Arbeit zu leisten ist, soll ein solches Bild mehr sein als eine einfache Beschreibung eines prinzipiell denkbaren Prozesses unter vielen anderen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Ergebnisse der Enzymforschung, Band 13. Herausgegeben von R. Weidenhagen-Leipzig. VIII, 314 Seiten mit 25 Abbildungen. (Leipzig 1954, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.) Ohne Preisangabe.

Der Band enthält drei bemerkenswerte Beiträge: Das Hyaluronsäure-Hyaluronidase-System, von H. Gibian-Berlin; Biochemische Wirkungen der Gene, von P. Karlson-Tübingen; Neuere Entwicklungen der organischen Katalysatoren, von H. Mix und W. Langenbeck-Rostock. – Die beiden ersten Beiträge sind hervorragende Beispiele für die zwei Möglichkeiten, Wissensgebiete monographisch darzustellen. Gibian verarbeitete zu seiner theoretisch und praktisch gleich bedeutsamen Übersicht im Hauptteil 842 und im Nachtrag (Literatur bis 1. 12. 1952) 452 Literaturstellen. In vorgezeichneten Rubriken: Substrate, Fermente, Aktivatoren, Inhibitoren, biologische Funktionen, klinische Anwendung führt er sozusagen in Parallelaufzählung oder nach Vorbild einer Randlochkartei den Leser an die jeweiligen Originalien heran und überläßt es ihm, nach dem zu suchen, was ihn speziell interessiert. Bei der kaum noch übersehbaren Zahl von Einzelarbeiten ist es dem Autor auf 72 Seiten nicht möglich, das Gebiet kritisch und sichtend zu behandeln. Der Leser weiß dem Autor Dank für die große Mühe seiner rubrizierenden Arbeit und bewertet sie als wertvolle Hilfe für die eigenen Arbeiten. Der Text ist durch die vielen eingeklammerten Zitatnummern schwierig zu lesen, so befindet sich z. B. auf S. 8 ein aus 11 Zeilen bestehender Satz, der 33 Zitate enthält. Auch sollte man anstelle der „Redesprache" die „Schriftsprache" verwenden. Diese Kritiken wiegen jedoch gegenüber dem sachlichen Wert dieses Beitrages nicht schwer. – Die Monographie von Karlson ist eine der besten Darstellungen eines sehr umfassenden Gebietes im wahren Sinne des Wortes, die dem Rezensenten seit Jahren zu Gesicht kam. Auf 120 Seiten behandelt der Autor die wesentlichen Probleme der „Chemischen Genetik" in eigener Sichtung und Wiedergabe. Er berührt nicht nur Gebiete der Biochemie, d. h. im wesentlichen des intermediären Stoffwechsels, sondern auch Spezialzweige der Botanik und Zoologie, wozu er die Originalliteratur weit herholt. Karlson beginnt mit den ihm persönlich naheliegenden Themen „Pigmentbildung als Genwirkung", es folgen „Genwirkungen im intermediären Stoffwechsel", dann „Genabhängige Bildung von Wirkstoffen", in welchem Kapitel er sachlich und zurückhaltend die Bildung und Wirkung der Sexualstoffe bei Algen behandelt. Er fährt fort mit „spezifischen genabhängigen Zellbestandteilen", worunter er die Blutgruppensubstanzen, Spezifitäten bei Mikroorganismen und Erbfaktoren des Cytoplasmas beschreibt. Den Schluß bildet eine theoretische Sichtung der seither bekannt gewordenen Tatsachen. Man liest diese spannende Monographie in einer Nacht! – Mix und Langenbeck beschreiben ein Gebiet, das dem Zweitautor aus langjähriger eigener experimenteller Erfahrung vertraut ist und wovon auch die Darstellung ihre Prägung erfährt. Dem Fermentchemiker wird dieser Beitrag viele Gedanken aufgeben und wohl auch eigene Überlegungen zu klären verhelfen, denn die Autoren sehen ihre Hauptaufgabe darin, „künstliche organische Katalysatoren zu den Enzymen in Beziehung zu setzen und, wo es angeht, mit den aufgefundenen Analogien eine enzymatische Konstitutionsaufklärung zu versuchen". Es bedarf keiner weiteren Erwähnung, daß auch dieser Beitrag äußerst fruchtbar für die weitere Entwicklung unserer Kenntnisse vom Wirkungsmechanismus der Enzyme sein wird. – Der Rezensent erlaubt sich, dem Herausgeber vorzuschlagen, einheitliche Richtlinien für die Niederschrift der Beiträge zu seiner wichtigen Buchreihe „Ergebnisse der Enzymforschung" zu geben, insbesondere dahingehend, daß die Literaturzitate entweder in den Fußnoten oder an den Beitragsenden erscheinen. Es stört ein wenig, daß man sie in einem Band einmal hier und einmal dort findet.

H. M. Rauen (Münster i. W.)

Crystal Structures. Section III (Kristallstrukturen, Ergänzungslieferung III). Von R. Wyckoff-New York. 18 Blatt. (New York 1954, Interscience Publishers, Inc.) Ohne Preisangabe.

Diese Ergänzungslieferung zu Band III des Werkes „Crystal Structures" von Wyckoff (vgl. die ausführliche Besprechung in Bd. 145 dieser Zeitschrift, S. 167, 1956) enthält den vollständigen Index der organischen Verbindungen (Kapitel XIII bis XV des Werkes) mit Hinweisen auf die Stellen im Text-, Tabellen- und Abbildungsteil des Werkes, an denen die zahlreichen, bisher untersuchten organischen Verbindungen behandelt werden.

E. Saur (Gießen)

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, Band XIX. 116 Seiten mit 106 Abbildungen und 71 Tabellen. (Weinheim 1952, Verlag Chemie GmbH.) Preis: geb. DM 29,80.

Mit diesem Band liegt ein weiterer zu den bisher erschienenen 18 Jahrbüchern vor, die einen Querschnitt über das heute so brennende Problem der Forschungen auf dem Gebiete des Wasserhaushaltes und der Abwasserfragen geben. Dieser Band beginnt mit einem ausführlichen Bericht der großen Tagung in Essen, die alle am Wasser interessierten Kreise zusammenführte. Weitere interessante Fragen sind Fluorgehalt im Wasser, ein großer Bericht über die Belastung der Ruhr durch häusliche und gewerbliche Abwässer, Fragen der Wasserenthärtung usw. (insg. 18 Einzelbeiträge).

In Anbetracht der Wichtigkeit, die bei der heutigen Beanspruchung des natürlichen Wasserhaushaltes durch Industrie und dichte Besiedlung alle mit Wasser zusammenhängenden Fragen besitzen, ist diese jährliche Zusammenfassung maßgebender Arbeiten, gemeinsam herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie und der Gesellschaft Deutscher Chemiker, sehr dankenswert und wichtig. Dem Verlag gebührt Dank für Übernahme und Ausgabe dieses laufenden Jahresberichtes.

F. H. Müller (Marburg/L.)

ASTM Standards on Textile Materials (Standardmethoden für Textilmaterialien der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung) XXI, 761 Seiten mit 137 Abbildungen und 54 Tabellen (Philadelphia 1956, The American Society für Testing Materials Preis: kart. $ 5.75

Wie die früheren Jahrgänge gibt auch dieser Band eine Übersicht und Beschreibung sowohl der durch die Prüfungskommission bereits angenommenen Standardmethoden (z. Z. 66 Methoden) wie auch der vorgeschlagenen Methoden (z. Z. 49 Methoden), ferner der zulässigen Abweichungen, der Definitionen (z. B. Compliance, Resilience, Toughness, Stiffness) und Fachausdrücke, insbesondere für Materialfehler (z. B. Barré, Float, Gout, Slug).

Unter die versuchsweise eingeführten Methoden wurden 1955 u. a. neu aufgenommen Methoden zur gewichtsmäßigen Eichung von Prüfgeräten, zur Prüfung der Scheuerbeständigkeit von Garnen, zur Prüfung von Kettstuhlware, hochelastischer Gewebe, zur Bestimmung der Benetzungsdauer und des Wasserhaltevermögens von Faservliesen, zur Bestimmung der Pilling-Neigung von Geweben, zur Bestimmung der Länge und Längenverteilung und der äußeren spezifischen Oberfläche und des Reifegrades von Baumwollfasern sowie des Völligkeitsgrades des Faserquerschnitts, Prüfmethoden für Garne aus endlosen oder endlichen Chemiefasern, Methoden zur Prüfung der Steifheit von Geweben. Überarbeitet wurden 1955 u. a. folgende Methoden: Methode zur quantitativen Analyse von Textilien, zur Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von Geweben, der Lichtechtheit von Färbungen, der Flammsicherheit flammsicher ausgerüsteter Gewebe, zur Bestimmung des Reinwollanteils und der Wollfeinheit. Für den Praktiker sind z. B. die Ausführungen über Pilling von ganz besonderem Interesse, ebenso eine im Anhang gebrachte Studie über Krumpfmessungen. Der Wert des Jahrbuches bedarf für den Fachmann keiner Erörterung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bibliographical Abstracts on Evaluation of Brightening Agents for Detergent Usage (Literaturauszüge über die Bewertung von optischen Aufhellungsmitteln zur Anwendung in Waschmitteln). Bearbeitet von L. E. Weeks. 9 Seiten (Philadelphia 1955, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1,50.

Das Heft enthält kurze Referate aus der einschlägigen Literatur von 1943 bis 1955. Die meisten referierten Veröffentlichungen befassen sich mit der Technik der Fluoreszenzmessung und den dazu verwendeten Instrumenten. In einigen werden die Aufhellungsmittel als solche besprochen, ferner die Beziehungen zwischen der gemessenen Aufhellung und dem subjektiven Helligkeitsempfinden. In einem Referat werden auch die Adsorptionsisothermen von Aufhellungsmitteln an Zellulose behandelt.

H. Lange (Düsseldorf)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Ardenne, M. v.-Dresden: **Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie.** XVI, 613 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Berlin 1956, Deutscher Verlag der Wissenschaften). Preis: geb. DM 74,—.

Benesovsky, F.-Reutte/Tirol [Herausgeber]: **Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe.** Vorträge, gehalten auf dem 2. Plansee Seminar „De re metallica", 19.–23. Juni 1955 in Reutte in Tirol. VIII, 472 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Wien 1956, in Kommission bei Springer Verlag). Preis: geb. DM 43,30.

Lange, B.-Berlin: **Kolorimetrische Analyse.** 5. Auflage. XXIV, 482 Seiten mit 148 Abbildungen und 18 Tabellen (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH). Preis: gebunden DM 29,—.

Lykow, A. W.-Moskau: **Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung.** Übersetzt von E. Pezold. Mit einem Vorwort von E. Rammler und F. Baunack-Freiberg i. Sa. 480 Seiten mit 212 Abbildungen (Berlin 1955, Verlag Technik). Preis: geb. DM 28,80.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Lawton, E. J., W. T. Grubb, J. S. Balwit-Schenectady, N. Y., **A Solid Polymerisation Initiated by High Energy Electrons** (Durch energiereiche Elektronen ausgelöste Festkörperpolymerisation). (J. Polymer. Sci. **19**, 455–458, 1956.) (4 S.)

Hexamethylcyclotrisiloxan polymerisiert, wenn es mit 800 kvp Elektronen bestrahlt wird. Das Polymerisat ist vernetzt, und die Ausbeute steigt von 2% bei 10° C auf 20% bei 60°. Oberhalb des Schmelzpunktes von 64° C tritt keine Polymerisation mehr ein. Die Ausbeute erhöht sich, wenn die Dosisleistung von 0,192 auf 0,0192 R/sec erniedrigt wird.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Miller, R. G. J., H. A. Willis-Garden City, Herts. Engl., **An Independant Measurement of the Amorphous Content of Polymers** (Die unabhängige Messung des amorphen Anteils von Polymeren). (J. Polymer. Sci. **19**, 485–94, 1956.) (9¼ S.)

Der amorphe Anteil von Polymeren läßt sich aus U-Rot-Spektren absolut berechnen, wenn das Spektrum der reinen amorphen Substanz bekannt ist. Die Prüfung an hochmolekularen KW-Stoffen zeigt die Übereinstimmung der so erhaltenen mit den röntgenographischen Werten. Bei Polyäthylen wird die 1305 cm^{-1}-Bande ausgewertet, beim Polytetrafluoräthylen die 770 cm^{-1}-Bande. Bei ihm entsprechen einer Dichte von 2,1 40% amorpher Substanz, der Dichte von 2,20 18%. Auf den amorphen Anteil Null extrapoliert, ergibt sich $d = 2{,}35$, wie es sich auch aus der röntgenographisch bestimmten Elementarzelle errechnet. Den Messungen am Polyäthylenterephthalat wird die Bande bei 898 cm^{-1} zugrunde gelegt. Man erhält eine lineare Beziehung zwischen dem amorphen Anteil und der Dichte, der Verstreckungsgrad ist ohne Einfluß. Im verstreckten, weniger als 50% amorphen Terylen treten Bereiche geringerer Dichte oder Fehlstellen auf, wie die Kurve: Dichte–U-R-amorpher Anteil zeigt. Bestimmt man im verstreckten Material U-R-spektrographisch den amorphen und röntgenographisch den kristallinen Anteil, so bleibt eine Differenz, die einer vorgeordneten amorphen Phase zuzuordnen ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Kuhn, W. u. H. Majer-Basel, **Normale und anomale Gefrierpunktserniedrigung.** (Angew. Chemie **68**, 345, 1956.) (4¼ S.)

Thermisch vernetzter Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure werden in Wasser zu einem 75% Gel (I) aufgequollen. Setzt man etwas Alkali hinzu, so dissoziiert das Natriumacrylat, die Netz-

maschen weiten sich, und man erhält ein 96% Gel (II). Die Maschenweiten sind 1,6 bzw. $3 \cdot 10^{-6}$ cm. Obgleich die gesättigten kautschukelastischen Gele den gleichen Wasserdampfdruck wie reines destilliertes Wasser besitzen, zeigen sie eine Gefrierpunktserniedrigung von 2° (I) und 0,9° (II). Eine Lösung der nicht vernetzten Makromoleküle hat kein ΔT. Im vernetzten System können, im Gegensatz zur Lösung, die Eiskristallite nicht größer als die Maschenweite sein. Kleine Kristalle haben einen höheren Dampfdruck und damit niedrigeren Schmelzpunkt als große. Für die Gefrierpunktserniedrigung wäßriger Netzpolymere gilt die empirische Formel

$$dT = 1{,}86\, n/M + 3{,}65 \cdot 10^{-6}\, \xi/a$$

m = Substanz in 1000 g Wasser; a = Kristallkantenlänge
M = Molgewicht gelöster Substanz; ξ = 1 = Kristallformfaktor

Von Interesse ist die Formel auch für die Physiologie, da sich aus ihr die Kristallitlänge und damit die Maschenweite des Gelgerüstes berechnen läßt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Magat, M.-Paris, **Sur la cinétique de polymérisation en milieu précipitant** (Über die Kinetik der Polymerisation im Fällungsmittel). (J. Polymer. Sci. **19**, 583–585, 1956.) (2 S.)

Der Autor setzt sich mit Einwänden auseinander, die von Breitenbach und Schindler gegen seine Interpretation der Vinylchloridpolymerisation erhoben wurden. Speziell wurde kritisiert, daß die aus dieser Interpretation folgenden Werte für stationäre Radikalkonzentration und Lebensdauer zu hoch seien, und daß bei Zusatz eines Übertragungsmittels die Bruttogeschwindigkeit konstant wird, wobei sie einen größeren Wert annimmt als die Anfangsgeschwindigkeit ohne Überträger. Vom Autor wird gezeigt, daß der erste Einwand mit seinen Ergebnissen in Einklang steht, während der zweite seiner Auffassung nicht widerspricht.

Ferner wird darauf hingewiesen, daß der quasistationäre Zustand nicht sofort erreicht wird, sondern daß stets eine Induktionsperiode zu berücksichtigen ist.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Carpenter, D. K. und W. R. Krigbaum-Durham, **On the Question of the Correct Values for Rayleigh's Ratio** (Über die Frage des genauen Wertes für das Rayleigh-Verhältnis). (J. Chem. Phys. **24**, 1041–1048, 1956.) (8 S.)

Die Rayleigh-Verhältnisse für Benzol, Toluol und eine Toluol-Lösung von Cornell-Polystyrol wurden durch Absolutstreuungsmessungen bestimmt. Aus diesen absoluten und Relationsmessungen an zwei Polystyrolfraktionen von bekannten Zahlendurchschnitts-Molekulargewichtswerten wurden die „hohen" Werte für die Absolutstreuung bestätigt. Es existiert eine zweite Reihe von Absolutwerten, von denen manche erst kürzlich bestimmt wurden, die um etwa 40% niedriger liegen. Die wahrscheinlichen Fehlerquellen werden aufgezeigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fujita, H.-Madison, Wisc., **Effects of a Concentration Dependence of the Sedimentation Coefficient in Velocity Ultracentrifugation** (Einfluß einer Konzentrationsabhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten bei der Geschwindigkeitsultrazentrifugierung). (J. Chem. Phys. **24**, 1084–1090, 1956.) ($6^1/_2$ S.)

Die Lammsche Differentialgleichung für den Sedimentationsprozeß in der Ultrazentrifuge wird in geschlossener Form für den Fall gelöst, daß der Sedimentationskoeffizient S linear mit der Konzentration C abnimmt. Es läßt sich zeigen, daß die Kurve für den Konzentrationsgradienten mit zunehmender Konzentration merklich steiler wird und sich deutlich nach der Seite des Lösungsmittels verschiebt, wobei die Symmetrie der Kurve praktisch erhalten bleibt. Durch hier abgeleitete entsprechende Näherungsgleichungen läßt sich der Sedimentationskoeffizient bei einer gegebenen Konzentration auswerten, bzw. brauchbare Werte für den Diffusionskoeffizienten kann man aus Sedimentationsexperimenten gewinnen, wenn S linear von C abhängt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peterlin, A.-Detroit, Mich. und J. Copic-Ljubljana, **Gradient Dependence of the Intrinsic Viscosity of Linear Macromolecules** (Gradientenabhängigkeit der Eigen- [= intrinsic-] Viskosität von linearen Makromolekülen). (J. Appl. Phys. **27**, 434–438, 1956.) (5 S.)

Die Abnahme der Eigen- (= intrinsic-) Viskosität mit steigendem Gradienten war bei sämtlichen untersuchten linearen Makromolekülen mit genügend hohem Molekulargewicht vom Lösungsmittel unabhängig; jedoch ergab sich bei den Versuchen keine Übereinstimmung hinsichtlich der Potenz des Gradienten, zu dem die Abweichungen vom Nullwert proportional sind. Die Exponenten 1/2, 1 und 2 vertragen sich mit den Meßwerten. Die Ergebnisse werden diskutiert unter Zugrundelegung einer Modellvorstellung von Bueche (J. Chem. Phys. **22**, 1570, 1954).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hersh, R. und H. H. Schachman-Berkeley, Calif. **Ultracentrifuge Studies with a Synthetic Boundary Cell. II. Differential Sedimentation** (Untersuchung in der Ultrazentrifuge bei Verwendung einer Zelle aus synthetischem Material. II. Differential-Sedimentation). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5228–5234, 1955.) ($6^1/_2$ S.)

Die neuartige Zellenkonstruktion gestattet die Bildung von Konzentrationsgrenzen zwischen zwei verschiedenen Lösungen der gleichen sedimentierenden Substanz. Bei der Verschiebung solcher Grenzen treten differentielle Sedimentationskoeffizienten auf. Die durchgeführten Experimente mit Tomato Bushy Stunt Virus, Chymotrypsin und Desoxyribonukleinsäure werden theoretisch behandelt. Ebenso wird eine praktische Anwendungsmöglichkeit für die Methode der Differentialsedimentation demonstriert, nämlich die gleichzeitige Bestimmung der Abhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten von der Konzentration und seines Wertes bei unendlicher Verdünnung der Lösung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peterlin, A.-Detroit/Mich., **Excluded Volume Effect on Light Scattering of the Coiled Linear Macromolecule** (Einfluß des exkludierten Volumens auf die Lichtstreuung von geknäuelten Makromolekülen.) (J.Chem. Phys. **23**, 2464–2465, 1955.) ($1/_2$ S.)

Als Folge des Einflusses des exkludierten Volumens und der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz steigt das mittlere Quadrat des Abstandes der Kettenenden eines

freien Makromoleküls stärker als linear mit dem Polymerisationsgrad an. Bei Bestimmungen der Radien aus Lichtstreuungsmessungen muß deshalb dieser Effekt berücksichtigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Kanngiesser, W.-München, **Herstellung undenaturierter, chloroplastinhaltiger Konzentrate der löslichen Proteide grüner Blätter durch Druckdialyse.** (Z. physiol. Chem. **302**, 151–155, 1955.) (4 1/4 S.)

Die bisher üblichen Eiweißkonzentrierungsverfahren (Vakuumdestillation, Adsorption, Gefriertrocknung, Ultrafiltration) sind zu wenig wirksam, um ein gutes Ausgangsmaterial für papierchromatographische Untersuchungen zu liefern. Um dem abzuhelfen, entwickelt der Autor eine Druckdialyse, bei der in extrem dünner Schicht gegen einen wenig denaturierend wirkenden Stoff dialysiert wird. Letztere hat eine Konzentration von 1/20 Mol und besteht nur aus Kaliumsalzen (Kaliumhydrogensulfit, Kaliumascorbinat, Kaliumazetat). p_H 7,4 und r_H 17. Wegen Einzelheiten der Apparatur sei auf das Original verwiesen. Die Vorrichtung kann auch gut zur schonenden Konzentrierung der durch präparative Papierelektrophorese anfallenden Eiweißfraktionen verwandt werden.

W. Stamm (Basel)

Beers, Jun., R. F.-Cambridge, Mass., **Enzymic Synthesis and Properties of a Polynucleotide from Adenosin Diphosphat** (Enzymatische Synthese und Eigenschaften eines Polynukleotids aus Adenosindiphosphat). (Nature **177**, 790–791, 1956.) (1 S.)

Eine Nukleotidpolymerase wurde in hochaktiver Form aus dem wäßrigen Extrakt der Zellen von M. lysodeikticus gewonnen. Dies geschah durch Fraktionierung mit Ammonsulfat. Die Hauptfraktion wurde bei 30–40% Sättigung erhalten. Die Enzymaktivität wird aus der Geschwindigkeit, mit der säureunlösliche Produkte gebildet werden oder säurelösliche Produkte verschwinden, bestimmt.

Die Synthese des Polymers ist proportional der Enzym- und der ADP-Konzentration; sie scheint eine Reaktion null-ter Ordnung zu sein. Das Bild ist allerdings durch die Wirkung von ADP auf eine Myokinase und möglicherweise auch auf eine Phosphatase nicht ganz zu durchschauen. Die Reaktion erfordert Magnesiumchlorid. Das p_H-Optimum liegt über 10 und ist von der Magnesiumchloridkonzentration abhängig. 0,01 M sec. Kaliumphosphatlösung hemmt die Polymerisierung stark. Das Enzym arbeitet auch mit anderen Nukleotid-Diphosphatiden: CDP > ADP > UDP $\gg$ GDP.

Das polymere Produkt löst sich leicht im Wasser und alkalischer Lösung. Sein Absorptionsmaximum liegt bei 257 mμ, und sein Sedimentationskoeffizient beträgt $16 \cdot 10^{-13}$ bei 20° C in 0,007%iger Lösung. Das Molekulargewicht ist $1{,}86 \cdot 10^6 \pm 20\%$, und die Länge des Moleküls beträgt 2400 Å.

W. Stamm (Basel)

Prins, H. K. und T. H. J. Huisman-Groningen, **Some Observations about the Heterogeneity of Haemoglobin in Aluminium Oxide Chromatography** (Einige Beobachtungen über die Heterogenität des Hämoglobins bei der Aluminiumoxydchromatographie). (Biochim. & Biophys. Acta **20**, 570–571, 1956.) (2 S.)

Die bei der Aluminiumoxydchromatographie zu beobachtende Heterogenität des Hämoglobins beruht nach den Ergebnissen der Autoren lediglich auf den Versuchsbedingungen. Die Anwendbarkeit dieser Methode zur Untersuchung der Hämoglobinheterogenität ist demnach stark beschränkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bollag, W.-Zürich/Schweiz, **Nachweis von organospezifischen Antikörpern.** (Experientia **12**, 210–211, 1956.) (1 S.)

Durch eine neue nephelometrische Methode ließen sich artspezifische und organspezifische Antikörper nachweisen. Mittels der Absorptionstechnik wurden organspezifische Komponenten der artspezifischen Antikörper mit hoher Spezifität in Kaninchenserum bestimmt, das mit verschiedenen Rattenorganen (Herz, Leber, Niere, Tumor) sensibilisiert war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirsch, A. und C. Cattaneo-Rom, **Vergleichende Untersuchung der modernen quantitativen Plasma-Fibrinogen-Bestimmungsmethoden.** (Z. physiol. Chem. **304**, 53–64, 1956.) (11 1/4 S.)

Die verschiedenen modernen Verfahren zur Bestimmung des Fibrinogens im Plasma wurden vergleichend untersucht. Die Bestimmungsergebnisse bei allen Verfahren werden einer fehlerkritischen Diskussion unterzogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schäfer, W., K. Mank und M. Mussgay-Tübingen, **Physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften des gereinigten „löslichen Antigens" der klassischen Geflügelpest.** (Z. Naturforschg. **11b**, 330–338, 1956.) (13 S.)

Das „lösliche Antigen" der klassischen Geflügelpest ist ein kugelförmiges Teilchen mit einem Durchmesser von 10–15 mμ, das kettenförmige Aggregate bildet und nach seinem spektro-photometrischen Verhalten Nukleoproteid-Charakter besitzt. Physikalisch-chemisch besteht keine Unterscheidungsmöglichkeit vom „gebundenen Antigen" des Virus-Elementarteilchens. Über die serologischen Beziehungen zwischen den beiden Formen wird berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koch, G. und W. Weidel-Tübingen, **Abspaltung chemischer Komponenten der Coli-Membran durch daran adsorbierte Phagen. I. Mitteilung: Allgemeine Charakterisierung des Effekts und Partialanalyse der abgespalteten Komponenten.** (Z. Naturforschg. **11b**, 345–353, 1956.) (8 S.)

Die von einem spezifischen Enzym der Schwanzspitze bestimmter Bakteriophagen an den Zellmembranen der Wirtszellen bewirkte Spaltungsreaktion läßt sich direkt und quantitativ bei Verwendung einer mit Dinitro-fluorbenzol behandelten Membran als „Substrat-Modell" verfolgen. An Amino- oder andere Gruppen der Membran gebundene Dinitrophenylreste beeinträchtigen nicht Adsorption und Spaltung. Deshalb lassen sich die Spaltprodukte kolorimetrisch erfassen. Über nach dieser Methode erzielte Ergebnisse wird berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jayle, M. F., G. Boussier und J. Tonnelat-Paris, **Isolement à Partir du Sérum Humain de la Combinaison Hémoglobine-Haptoglobine à l'Etat Homogène** (Isolierung eines Komplexes aus Hämoglobin und Haptoglobin aus dem menschlichen Serum im

homogenen Zustande). (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 343–349, 1956.) (5½ S.)

Der Hämoglobinkomplex der gewöhnlichen Form des Haptoglobins (Hp) des menschlichen Blutes wurde isoliert und erwies sich als homogene Proteinverbindung. Jedoch wurde festgestellt, daß zwei Sorten von Haptoglobinen im menschlichen Blut auftreten: eine monomere Form mit einem Molekulargewicht von 84500, welche sehr selten ist, und eine gewöhnliche dimere Form mit einem Molekulargewicht von 169000. Erstere verbindet sich mit dem Hämoglobin (Hb) nach einer äquimolekularen Reaktion; die andere bindet jedoch zwei Moleküle Hämoglobin, was einem Komplex von der Art $Hp_1 — (Hb)_2$ ergibt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Askonas, B. A., J. H. Humphrey und P. R. Porter-London, **On the Origin of the Multiple Forms of Rabbit γ-Globulin** (Über den Ursprung der verschiedenen Formen von Kaninchen-γ-Globulin). (Biochem. J. **63**, 412–419, 1956.) (7¼ S.)

Die Einbaugeschwindigkeit für radioaktive Aminosäuren in die verschiedenen chromatographischen Fraktionen von Kaninchen-γ-Globulin wurde untersucht. Experimente in vivo lieferten keinen Hinweis dafür, daß eine Umwandlung einer Form des γ-Globulins in eine andere oder von γ-Globulin in Antikörper im Gefäßsystem vor sich geht. In vitro erfolgte der Einbau der Aminosäuren in die verschiedenen γ-Globulinfraktionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Die Beobachtung, daß verschiedene Gewebe verschiedene γ-Globulinfraktionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten synthetisieren, vermag die frühere Beobachtung zu erklären, daß chromatographisch verschiedene Antikörper bei den aufeinanderfolgenden Stufen der Immunisierung eines Kaninchens auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Press, E.-London, **A Comparative Study of Cerebrospinal Fluid and Serum Proteins in Multiple Sclerosis with Special Reference to the Lange Colloidal-Gold Reaction** (Vergleichende Untersuchung der zerebrospinalen Flüssigkeit und der Serumproteine bei multipler Sklerose unter besonderer Berücksichtigung der Reaktion mit kolloidalem Gold von Lange). (Biochem. J. **63**, 367–372, 1956.) (6 S.)

Die Konzentration von γ-Globulin in der zerebrospinalen Flüssigkeit (C. S. F.) zeigte eine eindeutige Beziehung zur Reaktion mit kolloidalem Gold nach Lange. Albumin, α- und β-Globuline von Serum und C. S. F. inhibieren die Koagulation des kolloidalen Goldsoles, während γ-Globulin das Gold fällt. In den β- und α-Globulinfraktionen von C. S. F. findet sich eine zusätzliche Proteinkomponente, die eine sehr geringe Sedimentationskonstante besitzt und die die Goldreaktion inhibiert. Sie ist hauptsächlich für den Unterschied in den Langeschen Reaktionen zwischen normaler C.S.F. und verdünntem Serum verantwortlich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Najjar, V. A. und J. Fisher-Baltimore, **Mechanism of Antibody-Antigen Reaction** (Mechanismus der Antikörper/Antigen-Reaktion.) (Science **122**, 1272–1273, 1955.) (1½ S.)

Durch subkutane Injektion eines gewaschenen Antikörper/Antigen-Komplexes bei Kaninchen bildete sich ein Antiserum, das schneller mit dem Komplex reagierte als mit dem Antigen allein. Antikörper lassen sich selektiv und vollständig durch einen einzelnen Komplex oder ein Komplexpaar absorbieren, wobei noch andere Antikörper zurückbleiben, die mit dem ursprünglichen Antigen reagieren können. Eine Theorie der Antikörper/-Antigen-Reaktion wird entwickelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Curtain, C. C.-Oxford, **The Nature of the Protein in the Hyaluronic Complex of Bovine Synovial Fluid** (Über das Protein des Hyaluron-Komplexes in der Gelenkflüssigkeit vom Rind). (Bioch. J. **61**, 688–696, 1955). (8 S.)

Die Hyaluronsäure der Gelenkflüssigkeit ist mit 25–30% Protein kombiniert. Es ist aber bis jetzt nur sehr wenig über Ursprung und Zusammensetzung der Proteinkomponente bekannt. Da sich die Gelenkflüssigkeit wie das Plasmaexsudat zusammensetzt, ist es wahrscheinlich, daß wenigstens einige der gebundenen Proteine von den freien Proteinen der Gelenkflüssigkeit abstammen. Dies wird nun vom Verf. in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Der Hyaluronsäurekomplex wird durch Ultrafiltration gewonnen. Aus diesem wird die Proteinkomponente mit Hilfe der Hyaluronidase freigelegt. Die so erhaltene Proteinfraktion wird mit verschiedenen Eiweißfraktionen verglichen. Dieser Vergleich wird immunbiologisch, elektrophoretisch und bei verschiedenen Präparationsbedingungen durchgeführt.

Die Proteinzusammensetzung ändert sich mit dem p_H und der Ionenstärke. Bei p_H 5,8 überwiegen die α-Globuline, bei p_H 7–8 liegt eine Mischung von α- und β-Globulinen vor, und bei p_H 10 besteht die Proteinkomponente in der Hauptsache aus γ-Globulinen. Bei neutraler Reaktion führt wachsende Ionenstärke zu einer merklichen Steigerung des Proteinanteils in dem Hyaluron-Komplex.

Die Art der Kombination zwischen der Hyaluronsäure und dem Protein ist noch nicht klar. Der Verf. vermutet, daß die Bindung zwischen der Hyaluronsäure und dem Protein durch einen Prozeß zustande kommt, der der „Aussalz-Adsorption" verwandt ist.

W. Stamm (Basel)

Ogston, A. G.-Oxford, **Examination in the Ultracentrifuge** (Untersuchungen in der Ultrazentrifuge). (Bioch. J. **61**, 696–697, 1955.) (1½ S.)

Zur Untersuchung kamen Proteinproben, die aus dem Hyaluronkomplex (vgl. vorstehende Arbeit) isoliert wurden. Die Sedimentation der einzelnen Komponenten zeigt das gleiche Bild wie Serumglobuline, jedoch der Wechsel der Sedimentationsgeschwindigkeit mit der Pufferkonzentration ist bei dem α-Serumglobulin größer als bei der entsprechenden Proteinkomponente des Hyaluronkomplexes.

W. Stamm (Basel)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Käufer, H. und G. Scheibe-München, **Die spektrographische Untersuchung eines monomolekularen gespreiteten Farbstoff-Filmes.** (Z. Elektrochem. **59**, 584, 1955.) (4 S.)

Unter Verwendung planparalleler Spiegel lassen sich auch bei monomolekularen Schichten Absorptionseffekte beobachten. Die Verfasser untersuchten auf diese Weise einen Pseudoisocyanin-

Farbstoff, der in gewöhnlicher Lösung je nach Art der Assoziation verschiedene Absorptionsbanden zeigte. – Schub-Flächenmessungen gestatten Aussagen über den Molekül-Flächenbedarf; sie sollten also auch über Assoziationszustände Aufschlüsse geben. Wegen der Wasserlöslichkeit der untersuchten Farbstoffe sind bei den Schubmessungen besondere Maßnahmen erforderlich. Bei den Untersuchungen erfolgten spektroskopische Beobachtung und Schub-Flächenmessung parallel.

Die für den Farbstoff in gewöhnlicher Lösung charakteristische Absorptionsbande war beim Oberflächenfilm nicht feststellbar, jedoch konnte die sog. polymere Bande bei dichter Oberflächenpackung bei $\lambda = 5900$ Å beobachtet werden. In Verbindung mit früheren Arbeiten des einen Verfassers (G. Scheibe) bestätigen die aus den Schub-Flächenmessungen gewonnenen Werte für den Platzbedarf die Ansicht, daß die Farbstoffmoleküle in den Assoziaten als schräg ineinander geschachtelt vorliegen.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Schacht, L., G. Scheibe und H. Schuller-München, **Die Übertragung monomolekularer Filme auf feste Träger.** (Z. Elektrochem. **59**, 863, 1955. (3 S.)

Mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Methode hergestellte Bariumstearatfilme haften beständig auf Glasträgern nicht unterhalb eines Aufziehschubes von 9–10 dyn/cm. Bei kleineren Aufziehschüben (über 2 dyn/cm) scheinen adsorbierte Wassermoleküle mit dem Film zugleich auf die feste Unterlage übertragen zu werden, wobei sie die Festigkeit der übertragenen Schicht herabsetzen. Mit höheren Schüben bis zu 10 dyn/cm werden zunehmend mehr Wassermoleküle aus der Schicht herausgepreßt. Diese Auffassung wird durch Messungen des Kontaktwinkels zwischen derartigen Ba-Stearatschichten und aufgesetzten Wassertropfen gestützt. Der Kontaktwinkel wächst mit dem Aufziehschub.

Die Übertragung hochpolymerer Schichten wird infolge ihrer weniger (als bei niedermolekularen Substanzen) definierten Anordnung auf dem Substrat erschwert. Beim Polyvinyldekalyläther wurde gezeigt, daß das Verhältnis der verschwundenen Filmfläche zur bedeckten Trägerfläche stets kleiner als 1 war, was eine Dehnung der Filme bei Übertragen auf die feste Unterlage bedeutet. Vergleiche mit der Dichtpunktfläche erlauben den Schluß, daß die Langmuir-Blodgett-Methode auch bei Hochpolymeren monomolekulare Übertragungsfilme liefert.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Benhamou, N.-Paris, **Contribution à l'Etude des Couches Monomoléculaires de Protéines. I. – Propriétés des couches monomoléculaires d'oxyhémoglobine et de gliadine. Influence du p_H du support** (Beitrag zur Kenntnis der monomolekularen Oberflächenfilme von Proteinen. I. – Eigenschaften der monomolekularen Oberflächenfilme von Oxyhämoglobin und Gliadin. Einfluß des p_H-Wertes des Substrates.) (J. Chim. Physique **53**, 32, 1956.) (12 S.)

Die im Titel genannten Proteine wurden auf verschiedenartigen Schubmessern untersucht, so daß der gesamte interessante Schubbereich von 10^{-3} bis 10^{1} dyn/cm erfaßt werden konnte. Die Präparationstechnik entspricht der üblichen; das Substrat wurde mit Puffern oder HCl auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der Moleküleigenfläche diente die Volmersche Zustandsgleichung, und zwar in der Auftragung nach Guastalla: $1/FA$ gegen $1/A$, wobei F der Oberflächenschub und A die auf das Filmgewicht bezogene Filmfläche sind. Die Extrapolation auf $1/A = 0$ liefert das Molekulargewicht, diejenige auf $1/FA = 0$ die Moleküleigenfläche.

Für Oxyhämoglobin wurden auf $p_H \approx 7$ (isoelektrischer Punkt) Molekulargewichte zwischen 70000 und 80000 gefunden. Mit abnehmendem p_H-Wert des Substrates bis auf $p_H = 2$ nimmt das Molekulargewicht in zwei Stufen bis auf $M = 10000$ ab, woraus eine fortschreitende Spaltung des Proteinmoleküls geschlossen werden muß. Offene Angaben über die Moleküleigenflächen fehlen.

Für das untersuchte Gliadin ergaben sich auf $p_H = 2$–3 Molekulargewichte zwischen 26000 und 27000 in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren. Für p_H-Werte von 4–6 wurde ein ungefähr zweimal so großes Molekulargewicht gefunden. Die sehr kleine Moleküleigenfläche deutet bei Gliadin auf eng gepackte Moleküle im Zustand als Oberflächenfilm hin. Die Diskussion der Ergebnisse scheint bei Gliadin wegen seiner Uneinheitlichkeit viel komplizierter zu sein als bei dem vorgenannten Protein.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Benhamou, N.-Paris, **Contribution à l'Etude des Couches Monomoléculaires de Protéines. II. – Quelques propriétés superficielles des dérivés de l'hémoglobine. Molécule native et molécule superficielle** (Beitrag zur Kenntnis der monomolekularen Oberflächenfilme von Proteinen. II. – Einige Oberflächeneigenschaften von Hämoglobinabkömmlingen. Natives Molekül und Molekül im Oberflächenzustand. (J. Chim. Physique **53**, 44, 1956.) (10 S.)

Das Oberflächenverhalten des Globins und des Methämoglobins, welches merklich von dem des Oxyhämoglobins verschieden ist, zeigt, daß die Spreitung allein nicht ausreicht, eine Spaltung der Hämoglobinbindungen hervorzurufen, daß sie auch nicht allein imstande ist, einen Oxyhämoglobinfilm in einen Methämoglobinfilm zu überführen.

Die Oberflächentechnik erlaubte verschiedene Umwandlungen des Oxyhämoglobins aufzuklären, und zwar sowohl am nativen Molekül wie auch an dem im Oberflächenzustand. Durch Vergleich der entsprechenden Eigenschaften wurde zu zeigen versucht, bis zu welchem Maße das native Molekül mit dem Oberflächenmolekül vergleichbar ist. Aus den Messungen der Desorption und Adsorption läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Umwandlung zwischen beiden Molekülarten reversibel ist oder nicht.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Scheibe, G. u. H. Schuller-München, **Über die Polymerisation monomolekularer Filme von Vinylisobutyläther.** (Z. Elektrochem. **59**, 861, 1955). (2 S.)

Auf Wasser gespreiteter Vinylisobutyläther wird durch Borfluorid oder Benzoylperoxyd polymerisiert. Im Verlauf der Reaktion durchgeführte Schub-Flächenmessungen ergeben zunehmend steile Schub-Flächenisothermen. Die Steilheit der Diagramme wird als Maß für die fortschreitende Polymerisation angesehen und dazu eine quantitative Modellvorstellung entwickelt. Danach beträgt der

Polymerisationsgrad P nach einer Stunde Reaktionsdauer ungefähr 20. Über diesen P-Bereich hinaus dürfte die Methode allerdings auch nicht mehr empfindlich genug sein. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion scheint von 2. Ordnung zu sein.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Jaffe, J.-Brüssel, **Etude des Films de Hauts Polymères** (Monomere Oberflächenfilme von Hochpolymeren). (J. Chim. Physique **51**, 243, 1954.) (7 S.)

Der Verfasser untersuchte Oberflächenfilme von Zelluloseazetat (Z. A.) im Bereich sehr kleiner Oberflächenschübe (bis 0,02 dyn/cm). Es kamen vier Fraktionen Z. A. mit viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichten zwischen rund 10^4 und $1{,}5 \cdot 10^5$ zur Messung. Nach einem Vorschlag von Guastalla wurde die Auftragung $1/FA$ gegen $1/A$ (F = Oberflächenschub, A = auf das Filmgewicht bezogene Filmfläche) zur Bestimmung des (hier bekannten) Molekulargewichtes der Z. A.-Fraktionen verwendet. Die Methode stützt sich auf eine ideale Zustandsgleichung und setzt äußerst exakte Schubmessungen im Bereich sehr kleiner Oberflächenkonzentrationen voraus. Ein Schubmesser mit Torsionsdraht wurde daher auf eine Empfindlichkeit von annähernd 0,0005 dyn/cm gebracht. Gleichzeitig konnte die Verfälschung der Meßwerte durch zufällig anwesende Fremdsubstanzen eliminiert werden. – Die gefundenen Molekulargewichte stimmen mit den viskosimetrisch ermittelten ausgezeichnet überein.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Ter Minassian-Saraga, Lisbeth-Paris, **Contribution à l'Etude de l'Adsorption et de la Désorption aux Surfaces Liquides. I. Etude de la couche superficielle d'un corps soluble** (Beitrag zur Kenntnis der Adsorption und Desorption an flüssigen Oberflächen. I. – Oberflächenfilme einer löslichen Substanz). (J. Chim. Physique **57**, 80, 1955.) (15 S.)

Nach einer ausführlichen historischen und experimentellen Einführung (67 Literaturzitate) wird eine Methode beschrieben, die mit einem Schubmesser die Oberflächenfilme von im Substrat schwach löslichen Substanzen zu untersuchen gestattet. Die Methode findet hier spezielle Anwendung auf die Schub-Flächenisothermen der Laurinsäure (auf 0,01 m HCl) im gasförmigen bis zum Beginn des flüssigen Oberflächenzustandes. Die Wahl des Lösungsmittels ist Gegenstand einer besonderen Untersuchung.

F. Krum (Marburg/Lahn)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Heller, W. und T. L. Pugh-Detroit, **Stabilization and Coagulation of Colloidal Solutions with Polyelectrolytes** (Stabilisierung und Koagulation kolloidaler Lösungen durch Polyelektrolyte). J. Chem. Phys. **24**, 1107–1108, 1956). (1 S.)

Kurze Mitteilung über Experimente mit Polyelektrolyten zur Verknüpfung des „sterilen Schutzes" gegen Koagulation (J. Chem. Phys. **22**, 1778, 1954) mit der klassischen „elektrolytischen Stabilisierung". Untersucht wurden Eisenoxyd- und Goldsole.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Greene-Kelly, R.-Harpenden, Herts, England, **Die Quellung organophiler Montmorillonite in Flüssigkeiten** (The Swelling of Organophilic Montmorillonites in Liquids). J. Coll. Sci. **11**, 77, 1956). (2¾ S.)

J. W. Jordan (Mineralog. Mag. **28**, 598, 1949) zeigte, daß bei Amin-Montmorilloniten mit Kettenlängen bis zu 10 C-Atomen die Quellung in Nitrobenzol und Toluol-Methanol-Gemischen zu vernachlässigen ist. Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch, daß gewisse Amin-Montmorillonite, die in Wasser keine interkristalline Quellung zeigen, dies doch mit bestimmten Flüssigkeiten tun. Dabei hängt die Sorption durch die Amin-Montmorillonite nicht nur von dem verfügbaren Porenraum ab, sondern auch von einer gegenseitigen Beeinflussung des Montmorillonit-Kations und der einwirkenden Flüssigkeit, so daß die diesbezüglichen Quellungserscheinungen in 2 Gruppen eingeteilt werden können: 1. Die Quellung des Amin-Montmorillonites ist die gleiche, wie sie auch Na-Montmorillonit zeigt, und ist abhängig von Gestalt und Größe der Flüssigkeitsmolekeln. (Beispiel: Triäthylamin-Montm. in Pyridin.) 2. Die Quellung wird beherrscht durch eine bei der Flüssigkeitseinwirkung neu gebildete Kationenorientierung. (Beispiel: Piperidyl-Montm. in Glyzerin.) Jedoch können beide Möglichkeiten auch gleichzeitig gegeben sein (Beispiel: Pyridyl-Montm. in Benzol). Verf. gibt hierzu eine Tabelle der (001)-Abstände von Na-, Triäthylamin-, Piperidyl-, Pyridyl- und 4-Äthylpyridyl-Montmorillonit bei Einwirkung von Wasser bzw. verschiedenen Flüssigkeiten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

d) Assoziationskolloide

Goddard, E. D. und G. C. Benson-Ottawa, **Heat of Micelle Formation of Sodium Dodecyl Sulphate** (Mizellbildungswärme von Natriumdodecylsulfat). (Trans. Faraday Soc. **52**, 409, 1956.) (4¼ S.)

Die Möglichkeiten, die Mizellbildungswärme von Paraffinkettensalzen aus der Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme oder der Verdünnungswärme zu bestimmen, werden theoretisch diskutiert. Die Verdünnungswärmen wäßriger Natriumdodecylsulfatlösungen wurden kalorimetrisch für eine konstante Ausgangskonzentration, die oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k lag, als Funktion der Endkonzentration gemessen. Die Kurve zeigt bei c_k einen plötzlichen Abbruch. Dieser Befund steht offenbar im Widerspruch zu der üblichen Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Mizellen und Einzelionen oberhalb c_k. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieses Widerspruchs sind vorgesehen.

H. Lange (Düsseldorf)

Davies, M. und D. M. L. Griffiths-Aberystwyth, **The Molecular Equilibria and Micellar Size of Butyric Acid in Aqueous Solutions** (Die molekularen Gleichgewichte und die Größe der Mizellen von Buttersäure in wäßrigen Lösungen). (Z. Phys. Chem. N. F. **6**, 143, 1956). (8 S.)

Das Assoziationsgleichgewicht in wäßrigen Buttersäurelösungen als Funktion der Konzentration wird aus kryoskopischen Messungen ermittelt. Aus dem Verlauf von f als Funktion von $\bar{\alpha}$ (f = mittlerer Assoziationsgrad, $\bar{\alpha}$ = relativer Anteil der Einzelmoleküle an der Gesamtzahl unabhängiger

molekularer Teilchen) kann abgelesen werden, daß bei kleinen Konzentrationen bis zu etwa 1 molal Doppelmoleküle vorherrschen und daß bei weiterer Steigerung der Konzentration die Größe der Assoziate stufenweise zunimmt, bis sie etwa 80 Einzelmoleküle beträgt. Die kritische Mizellbildungskonzentration ergibt sich zu 3,4 molal. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Doppelmoleküle kann unmittelbar berechnet werden; der Wert wird durch Bestimmungen des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Wasser und Benzol bestätigt. Die Gleichgewichtskonstanten für die höheren Assoziationsstufen können nur abgeschätzt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Sen, K. C. und B. N. Ghosh-Calcutta, Indien, **Studies on the Gelation of Silicic Acid Sols. Part III. Cationic and Anionic Effects on the Time of Gelation** (Untersuchungen über die Gelbildung bei Kieselsäuresolen. Teil III: Einflüsse von Kationen und Anionen auf die Zeit der Gelbildung). (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 209, 1956.) (2 S.)

Durch Elektrolytzusatz wird keine unmittelbare Koagulation von Kieselsäuresolen erreicht, aber die Gelbildungszeit verringert. Im p_H-Bereich, der unterhalb demjenigen liegt, der dem Zeitmaximum entspricht, wird diese um so stärker verringert, je größer die Wertigkeit des verwendeten Kations ist. Bei höheren p_H-Werten wird der Einfluß der Kationenvalenz immer weniger ausgeprägt. Bei den Anionen tritt der umgekehrte Effekt auf.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Miller, A. A., E. J. Lavton u. J. S. Balwit-Schenectady, N. Y., **The Radiation Chemistry of Hydrocarbon Polymers: Polyethylene, Polymethylene and Octacosane** (Die Strahlungschemie von KW-Stoff-Polymeren: Polyäthylen, Polymethylen und Oktakosan). (J. Phys. Chem. **60**, 599–604, 1956). (5½ S.)

Polymethylen ($M > 10^6$), Polyäthylen ($M = 2 \cdot 10^4$) und Oktakosan werden mit 800 kV Elektronen bestrahlt und die Vernetzung, Doppelbindungsbildung und Gasentwicklung gemessen. U.R.-spektrographisch werden nur trans-Vinylgruppen beobachtet. Bei den 3 Substanzen erzeugten sie 40% des gebildeten Wasserstoffs, der Rest entsteht durch die Vernetzung. Flüchtige KW-Stoffe entstehen durch Abspaltung von Seiten- und Endgruppen. Die Hauptkette selbst wird nicht gespalten. Die Strahlungsausbeuten (G-Werte) betragen beim

P.Ä.	$G_{H_2} = 5{,}7$	$G_{C=C} = 2{,}2$	$G_{C.l.} = 3{,}4 — 4{,}6$
P. M.	5,4	—	—
C_{28}	4,3	1,9	3,1

Die Kinetik der Vorgänge wird anschließend diskutiert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Natta, G.-Mailand, **Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere.** (Angew. Chemie **68**, 393, 1956). (11 S.)

„Isotaktisch" sind Polymere, die eine strenge regelmäßige Anordnung der Substituenten längs der Kette besitzen. Sie können deshalb kristallisieren und haben einen hohen Schmelzpunkt. In der ausführlichen Übersicht werden zunächst die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Substituenten längs der Kette aufgezeigt und in Tabellen die Eigenschaften der isotaktischen Vinylpolymeren, wie des Polypropylens, -butens, -pentens, -methylbutens, -methylpentens, -methylhexens, -styrols und ihrer amorphen Formen gegenübergestellt. Danach wird die kristallographische Orientierung sowie der Aufbau der Elementarzellen besprochen und gezeigt, daß die isotaktischen Ketten Wendelstruktur besitzen. Die Diskussion des Polymerisationsmechanismus macht eine heterogene anionische Katalyse wahrscheinlich. Die besten Katalysatoren sind die Zwischenelemente der IV.–VIII. Gruppe, vor allem Ti, V, Cr, Zr in Verbindung mit Metallalkylen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hasselbach, W.-Heidelberg, **Die Wechselwirkung verschiedener Nukleosidtriphosphate mit Aktomyosin im Gelzustand.** (Biochem. Biophys. Acta **20**, 355–368, 1956). (14 S.)

Spaltung, Spannung und Weichmacherwirkung der Nukleosidtriphosphate (NTP) werden durch Magnesiumionen aktiviert. Der Bedarf an Mg^{++} zur Erzielung der einzelnen Effekte wird behandelt. Durch Ca^{++}-Ionen werden Weichmacherwirkung und Spannungsentwicklung – im Gegensatz zur Spaltung – nicht aktiviert. Der "relaxing factor" wirkt nur in Abwesenheit von ATP in Konzentrationen $> 2 \cdot 10^{-3}\,M$ oder von Azetyl-ATP und CTP in Konzentrationen $> 8 \cdot 10^{-3}\,M$, dagegen nicht bei Abwesenheit von JTP, UTP und GTP in Konzentrationen bis $10^{-2}\,M$. Es wird gezeigt, daß die Wechselwirkung zwischen Aktomyosin und den NTP nicht etwa darauf beruht, daß ATP aus dem gebundenen ADP des Aktomyosin und den anderen NTP durch Nukleosiddiphosphokinase gebildet wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Webster, G. C.-Columbus, Ohio, **Effects of Monovalent Cations on the Incorporation of Amino Acids into Protein** (Die Einflüsse einwertiger Kationen auf den Aminosäureeinbau im Protein). (Biochem. and Biophys. Acta, **20**, 565–566, 1956.) (1¼ S.)

Die Einflüsse einer Reihe einwertiger Kationen auf den Glutaminat-2-^{14}C-Einbau in ein bestimmtes Protein wurden untersucht. Dabei waren deutliche Effekte durch einzelne Ionen festzustellen. Die Ergebnisse werden kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aoki, K.-Nagoya, **Interaction between Surface Active Agents and Proteins. II. Electrophoretic Investigation of the System Sodium Dodecyl Sulfate and Egg Albumin** (Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Substanzen und Proteinen. II. Elektrophoretische Untersuchung des Systems Natriumdodecyl-sulfat und Eieralbumin). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 369–372, 1956.) (4 S.)

Die Wechselwirkung zwischen NDS und Eieralbumin wurde elektrophoretisch im p_H-Bereich zwischen 5,4 und 10,8 untersucht, also oberhalb des isoelektrischen Punktes des Proteins. Die dabei erhaltenen Diagramme lassen sich in drei Gruppen einteilen, je nach dem Mischungsverhältnis der Komponenten. Diese Aufteilungsmethode ist verschieden von der von Putnam und Neurath für das NDS-Pferdeserumalbumin-System verwende-

ten. Bei der Wechselwirkung zwischen Eieralbumin und NDS reagiert das NDS nicht nur in mizellarer Form, sondern ist dazu auch als Einzelion in der Lage.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ingram, V. M.-Cambridge, England, **The Stepwise Reductive Cleavage of DNP-Peptides** (Die schrittweise reduktive Spaltung von DNP-Peptiden). (Biochim. and Biophys. Acta **20**, 577–579, 1956.) (2 S.)

Die reduktive Spaltung von DNP (= 2,4-Dinitrophenyl-)-Peptiden läßt sich für den Abbau einfacher Peptide ausnützen. Wenn die Aminosäuren Lysin, Tyrosin oder Histidin am Aufbau des Moleküls beteiligt sind, treten Komplikationen auf. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schnuchel, G.-Rostock, **Untersuchungen an Rinderleberkatalase. III. Mitteilung: Eigenschaften der Präparate.** (Z. physiol. Chem. **303**, 94–96, 1956.) (2¼ S.)

Kristallisierte Rinderleberkatalase verhält sich elektrophoretisch einheitlich. Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen Aktivität und Hämingehalt. Umkristallisation ohne Aktivitätsverlust ist möglich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lange, K.-Rostock, **Aminosäurezusammensetzung von kristallisierter Alkohol-Dehydrogenase aus Bäckerhefe.** (Z. physiol. Chem. **303**, 272–275, 1956.) (3¼ S.)

Durch Papierchromatographie wurde die Aminosäurenzusammensetzung von kristallisierter Alkohol-Dehydrogenase quantitativ bestimmt. Auf die Möglichkeit zur besseren Trennung von Aminosäurengemischen auf eindimensionalen Papierchromatogrammen wird hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schöberl, A. und A. Wagner-Hannover, **Untersuchungen zur Frage der Lanthioninbildung aus Wolle und Cystin.** (Z. physiol. Chem. **304**, 97 bis 108, 1956.) (11¼ S.)

Das Problem der Lanthioninbildung aus Wolle, Cystin und Cystinderivaten wird zusammenfassend erörtert. Zwischen der Labilität der SS-Bindungen in Wolle und Cystin besteht kein prinzipieller Unterschied. In allen Fällen ist dabei die Bildung von Mercaptogruppen und von elementarem Schwefel neben Schwefelwasserstoff zu beachten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Avigan, J., R. Redfield und D. Steinberg-Bethesda, Md., **N-terminal Residues of Serum Lipoproteins** (N-endständige Reste der Serum-Lipoproteine). (Biochim. & Biophys. Acta **20**, 557–558, 1956.) (1 S.)

In β_1- und α_1-Lipoproteinen konnten verschiedene N-endständige Reste nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß diese Proteinkörper verschiedene Struktur besitzen, wodurch, wenigstens für diese beiden Substanzen, eine gegenseitige Umwandlung ausgeschlossen wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sober, H. A., F. J. Gutter, M. M. Wyckoff und E. A. Peterson, Bethesda, Md., **Chromatography of Proteins. II. Fractionation of Serum Protein on Anion-Exchange Cellulose.** (Chromatographie der Proteine. II. Fraktionierung des Serumeiweißes an Anionenaustausch-Zellulose.) (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 756–763, 1956.) (8 S.)

Die chromatographische Analyse einer natürlichen Mischung typischer Serumproteine an Zellulose-Anionenaustauscheradsorbentien wird beschrieben. Die eluierten Fraktionen wurden UV-spektralphotometrisch und elektrophoretisch untersucht. Die chromatographischen Niveaus waren reproduzierbar, und Proteinmengen bis 170 mg pro Gramm Adsorptionsmittel ließen sich mit guter Auflösung chromatographieren. In jeder Globulinunterfraktion konnten chromatographisch mehrere Komponenten nachgewiesen werden. Andere spezifische Komponenten ließen sich durch chemische und immunologische Methoden feststellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Billick, I. H. und J. D. Ferry-Madison, Wisc., **The Conversion of Fibrinogen in Fibrin. VXII. Further Studies of Electrical Birefringance of Fibrinogen** (Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. XVII. Weitere Untersuchungen der elektrischen Doppelbrechung von Fibrinogen). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 933–935, 1956.) (3 S.)

Die elektrische Doppelbrechung von Fibrinogen und aktiviertem Fibrinogen wurde in salzfreien Lösungen (mit Glyzeringehalt) durch die von Benoit eingeführte und von Tinoco modifizierte Rechteck-Pulsmethode bei den p_H-Werten 4,5 und 8,5 untersucht. Harnstoffzusatz bis zur Konzentration 3 beeinflußte die spez. Kerrkoeffizienten nicht merklich und wirkte sich auf die Rotationsdiffusionskonstanten nur durch die Veränderung der Proteinwechselwirkungen aus. Aktivierung und Thrombin waren ohne Einfluß auf letztere Größen, vergrößerten jedoch die spez. Kerrkoeffizienten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L.-Bethesda, Md., **Charge Distribution in Protein Molecules. I** (Ladungsverteilung in Proteinmolekülen. I.). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1577 bis 1580, 1956.) (3½ S.)

Die Berechnung der ungleichförmigen radialen Verteilung von gebundenen Ionen an Proteine wird an Hand eines Modells behandelt und diskutiert. Die radiale Verteilungsfunktion für die Gesamtladung wird ebenfalls angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hart, R. G.-Berkeley, Calif., **Morphological Changes Accompanying Thermal Denaturation of Tobacco Mosaic Virus** (Gestaltsänderungen, die die Wärmedenaturierung des Tabak-Mosaik-Virus begleiten.) (Biochim. and Biophys. Acta **20**, 388–389, 1956.) (2 S.)

Die Auswirkungen der Erhitzung des TMV werden nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen beschrieben, und auf Grund dieser Beobachtungen wird der Mechanismus für die thermische Freigabe der Virus-Ribonukleinsäure in Salzlösung diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Graßmann, W., R. Strobel, K. Hannig und M. Deffner-Plöckl-Regensburg, **Zur Konstitution des Insulins.** (Z. physiol. Chem. **305**, 21–33, 1956.) (13 S.)

Die durch den Perameisensäureabbau erhaltenen Fraktionen A und B des oxydierten Insulins wurden durch kontinuierliche Elektrophorese quantitativ getrennt. Im wesentlichen konnte Übereinstimmung mit der Konstitutionsformel von Sanger erzielt werden. Für den Valin- und Isoleucingehalt der Fraktion A ergaben sich jedoch Abweichungen, die diskutiert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bluhm, M. M. und J. C. Kendrew-Cambridge Engl.), **The Crystal Forms and Molecular Weight of alpha-Chymotrypsinogen. An X-Ray Study** (Kristallformen und Molekulargewicht von von alpha-Chymotrypsinogen. Untersuchung durch Röntgenstrahlen). (Biochim. and Biophys. Acta **20**, 562–563, 1956). (2 S.)

Sämtliche verfügbaren Kristallformen von alpha-Chymotrypsinogen wurden untersucht, soweit die Anwendung von Röntgenstrahlenmethoden möglich war. Für eine salzfreie Form (Typus D) wurde das Molekulargewicht zu 25000 aus den Röntgendaten berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hakim, A. A.-Miami, **Contribution of Reducing Agents to Electrophoretic Lack of Homogeneity of Crystalline Ribonuclease** (Der Beitrag von Reduktionsmitteln zur elektrophoretischen Inhomogenität von kristalliner Ribonuklease). (Biochim. and Biophys. Acta **20**, 581–582, 1956.) (1½ S.)

Die papierelektrophoretische Untersuchung ergab, daß die Heterogenität von kristallisierter Ribonuklease vom Reduktionsgrad der Ribonuklease abhängt. Die Reduktionsprodukte behielten Ribonuklease-Aktivität, gegenüber Hefe-ribonukleinsäure, obwohl ihre elektrophoretischen Beweglichkeiten verschieden waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scanes, F. S. und B. T. Tozer-Porton, **Products of Hydrolysis of Dinitrophenylproline and N-Terminal Prolin-peptides with Hydrochloric Acid** (Hydrolyseprodukte von Dinitrophenylprolin- und N-endständigen Prolinpeptiden mit Salzsäure). (Biochem. J. **63**, 282–289, 1956.) (9½ S.)

Die Stabilität der DNP-Proline wurde unter solchen Bedingungen geprüft, wie sie bei der Hydrolyse mit Salzsäure zur Identifikation der N-endständigen Proteinreste angewandt werden. Dabei konnten zwei bisher nicht beschriebene Hydrolyseprodukte des DNP-D,L-Prolins isoliert und ihre Eigenschaften getestet werden. Es wird ein Schema zur Identifizierung des N-endständigen Prolins auf Grund dieser Befunde vorgeschlagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Palit, S. R.-Calcutta, **Thermodynamic Interpretation of the Eötvös Constant** (Thermodynamische Interpretation der Eötvös-Konstanten). (Nature **177**, 1180, 1956.) (½ S.)

Eine einfache thermodynamische Interpretation der Gleichung von Eötvös wird dargelegt. Dabei wird die Eötvös-Konstante als die Bildungsentropie für die Oberfläche durch die vom Innern der Flüssigkeiten aus dorthin gelangenden Teilchen identifiziert. Für nicht polare Verbindungen ergibt sich dabei als molare Entropie der Oberflächenbildung:

$2{,}018 \cdot K_E$ cal/Grad = 4,28 Entropie-Einheiten.

Dieser Wert gilt aber auch für die meisten übrigen Flüssigkeiten. Danach bildet die Eötvös-Gleichung das Analogon für Flüssigkeitsoberflächen zur Troutonschen Regel.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schuster, H., G. Schramm und W. Zilly-Tübingen, **Die Struktur der Ribonukleinsäure aus Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforschg. **11b**, 339-345, 1956.) (6½ S.)

Eine aus TMV gewonnene hochmolekulare proteinfreie Ribonukleinsäure zeigt unmittelbar nach der Darstellung ein mittleres MG. von 900000. Sie ist jedoch instabil, und es treten Spaltstücke mit dem MG. 60000 auf. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Eigenviskosität $[\eta]$ und der Sedimentationskonstanten S_{20} geht hervor, daß diese Untereinheiten Parallel- und Längsassoziate bilden können. Der Fadendurchmesser ist variabel, jedoch von gleicher Größenordnung wie bei hochmolekularer Desoxyribonukleinsäure.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Neale, S. M. und G. R. Williamson-Manchester, **The Cellulose-Water-Salt-System** (Das System Zellulose-Wasser-Salz). J. Phys. Chem. **60**, 741–750, 1956.) (9 S.)

Das spezifische Volumen von Zellulose in wäßrigen Lösungen verschiedener anorganischer und organischer Salze wurde bestimmt. Die Ergebnisse werden durch die Annahme einer Zellulose-Salz-Bildung gedeutet. Untersucht wurde ferner bei 25 und 40° die Wasserabsorption aus ungesättigtem Dampf durch Zellophanbogen, die mit NaCl und KCl imprägniert waren. Bei der Analyse der Isothermen stellte es sich heraus, daß die Wasseraufnahme durch das Zellulose-Salz-Wasser-System nur durch diejenige Salzmenge gesteuert wird, die unmittelbar auf der Zelluloseoberfläche sitzt. Bei einer bestimmten (= kritischen) Aktivität des Wassers im System wird das adsorbierte Salz von der Zelluloseoberfläche verdrängt, so daß dann sowohl Salz wie auch Zellulose Wasser absorbieren; bei höheren Feuchtigkeitsgehalten ist also die Absorption größer als im Falle der Zellulose allein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stracher, A., W. H. Konigsberg und R. R. Becker-New York, **Isolation of DNP-Peptides from DNP-Polyvalyl-Proteins** (Isolierung von DNP-Peptiden aus DNP-Polyvalyl-Proteinen). (Biochim. and Biophys. Acta **20**, 595–596, 1956.) (1 S.)

Im Verlaufe der Untersuchung der Endgruppen von Polyvalylproteinen wurde festgestellt, daß Peptide mit 9 Aminosäureresten aus der Proteinkette – zusätzlich zum zugesetzten Valin – nach der Hydrolyse noch unter Bedingungen erhalten bleiben, wie sie gewöhnlich für die Isolierung der DNP-Aminosäuren angewandt werden. Diese offensichtliche Stabilisierung von Abschnitten der Polypeptidkette durch Valin-Peptide eröffnet neue Möglichkeiten für die Untersuchung der Proteinstruktur, da dabei als Produkt einer Säurehydrolyse eine relativ einfache Mischung von Peptiden und freien Aminosäuren auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Low, B. W., F. M. Richards und J. E. Berger-Boston, Mass., **Some Studies of Protein Crystals in a Variety of Different Media** (Einige Untersuchungen von Proteinkristallen in einer Reihe von verschiedenen Medien). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1107–1113, 1956.) (6½ S.)

Untersucht wurde die Beeinflussung von β-Lactoglobulin-Kristallen in einer Reihe von organischen Medien. Aus der beobachteten Schrumpfung und der Desorientierung konnten einige vorläufige Schlußfolgerungen über die Natur der intermolekularen Assoziation im Kristallgitter gezogen werden. Die Permeabilitäten feuchter Kristalle von β-Lactoglobulin, menschlichem Mercaptalbumin und Insulin wurden bestimmt, ferner röntgenanalytische und Dichtemessungen durchgeführt. Bei letzterer Methode werden einige Beobachtungen angeführt, die die Grenzen ihrer Anwendbarkeit aufzeigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bischoff, F. und A. K. Bakhtiar-Santa Barbara, Cal., **Reaction Products of Insulin in Urea Solution** (Reaktionsprodukte von Insulin in Harnstofflösung). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1343–1347, 1956.) (4 S.)

Bei der Reaktion von Insulin mit konzentrierter wäßriger Harnstofflösung unter variierenden Versuchsbedingungen ließen sich fünf verschiedene Reaktionsprodukte isolieren. Ihre Eigenschaften werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lontie, R. und G. Beckers-Calcutta, **The Reactivity of Sulfhydryl Groups in Proteins. Part 2. Lysozyme and Ovalbumin** (Das Reaktionsvermögen der Sulfhydrylgruppen in Proteinen. Teil 2. Lysozym und Ovalbumin). (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 289–295, 1956.) (7 S.)

Eine Reihe von spezifischen Thiolreagenzien ließ man mit den nativen und denaturierten Formen von Lysozym und Ovalbumin reagieren. Es wird versucht, die festgestellten Unterschiede im Reaktionsvermögen an Hand der Strukturtheorien von Pauling und Corey zu deuten. Die Hypothese der intramolekularen Wasserstoffbindungen, die bei Cystein-thiol und Peptidcarbonylgruppen auftreten, wird erweitert zur Erklärung gewisser Unterschiede im Reaktionsvermögen des nativen Ovalbumins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Watson, J.-Maidenhead, England, **Trypsin-Catalyzed Reaction of Lysyl-Lysine Ethyl Ester** (Trypsin-katalysierte Reaktion des Lysyl-Lysin-Äthylesters). (Trans. Far. Soc. **52**, 592–605, 1956.) (13 S.)

Die Hydrolysegeschwindigkeit von Lysyl-Lysin-Äthylester wurde bei p_H-Werten zwischen 5,6 und 7,6 bestimmt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Annahme, daß nur diejenige Form des Substrates sich mit dem Enzym unter Bildung eines Komplexes vereinigen kann, die eine ungeladene α-Aminogruppe besitzt. Der Komplex hydrolysiert mit p_H-unabhängiger Geschwindigkeit. Die trypsinkatalysierten Reaktionen des Dilysinester mit Tyrosinamid und Phenylamid wurden ebenfalls untersucht, und es ergab sich, daß diese Komplexe etwa 10^3-mal so wirksam als Wasser bei der Zersetzung der Enzym-Substratkomplexe sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grubhofer, N.-Heidelberg, **Die Wechselwirkung von Ribonuklease mit Nukleinsäure und anderen anionischen Verbindungen.** (Z. physiol. Chem. **302**, 217–224, 1955.) (8 S.)

Die Trübungsreaktionen zwischen Ribonuklease, Desoxyribonuklease und Serumalbumin mit den Substraten Ribonukleinsäure und Desoxyribonukleinsäure wurden untersucht. Dabei war festzustellen, daß die Enzyme ein völlig unspezifisches Proteinverhalten gegen ihre Substrate bei $p_H = 4{,}0$ zeigen. Durch die Trübungsreaktionen wird die starke Dispersion der Nukleinsäuren angedeutet. Durch Dodecylsulfat, Desoxyribonukleinsäure, Sumarin und Heparin wird die Wirkung der Ribonuklease inhibiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Light, A. und M. V. Simpson-New Haven, Conn., **Studies on the Biosynthesis of Insulin. I. The Paper Chromatographic Isolation of ^{14}C-Labeled Insulin from Calf Pancreas Slices** (Untersuchungen über die Biosynthese von Insulin. I. Die papierchromatographische Abtrennung von Insulin-^{14}C aus Kalbspancreas). (Biochem. and Biophys. Acta **20**, 251–261, 1956.) (11 S.)

Verff. wollen den Mechanismus der Proteinsynthese untersuchen. Hierfür erscheint ihnen die Insulinsynthese besonders geeignet, da inzwischen die vollständige Aminosäurenzusammensetzung und -anordnung bekannt ist. In der vorliegenden Arbeit wird vorerst nur die Abtrennung des Insulins aus dem Reaktionsgemisch behandelt. Die Untersuchungen werden an Kalbs- und Rinderpancreaspräparaten in vitro durchgeführt; der Inkubationslösung ist Leucin-I-^{14}C zugesetzt. Da starke p_H-Verschiebungen während der Inkubation unerwünscht sind, sollen nicht mehr als 100 mg Präparat auf 1 ml Lösung kommen. Ferner kann man den p_H-Abfall durch Zusatz von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol Glucose und $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ Mol Sukzinat zur Krebsphosphatlösung noch weiter zurückdrängen. Die Gewinnung der zu untersuchenden Eiweißfraktion als Trockenpräparat ist im Original ausführlich beschrieben. Diese wird dann in einem kleinen Volumen an 0,05 normaler Salzsäure aufgenommen und strichförmig auf der Startlinie eines $20 \cdot 30$ cm großen „Munktuell"-Chromatogrammbogens aufgetragen. Es wird absteigend in einem Butanol-Eisessig-Gemisch chromatographiert (sec-Butanol mit gleichem Volumen an 1% Essigsäure ins Gleichgewicht setzen. Obere Phase verwenden). Die Papierstellen, auf denen das Insulin mittels Teststreifen lokalisiert wurde, werden nun ausgeschnitten und mit 0,01 normaler Salzsäure eluiert. Aus dem Eluat wird das Insulin zurückgewonnen und rechromatographiert. Die Verwendung von Munktuellpapier bei dem ersten Chromatographieprozeß ist zur sauberen Abtrennung des Insulins notwendig. Bei der Rechromatographie ist die Wahl der Papiersorte nicht kritisch. Aus 20 g Substrat können im Durchschnitt 2–4 mg Insulin gewonnen werden.

Das Insulin, das in der angeführten Weise erhalten wurde, enthält aber noch den „hyperglykämisch-glykogenolytischen Faktor". Diesen kann man aber mit Papierelektrophorese vom Insulin abtrennen. Hierzu wird Whatman No. 1-Papier und ein Phosphatpuffer vom p_H 7,5 verwandt. Die angelegte Spannung beträgt 6,7 Volt/cm Papier. Unter diesen Bedingungen wandert der „Faktor" nicht, während das Insulin zur Anode hinübergeht.

W. Stamm (Basel)

b) Synthetische Makromoleküle

Mussa, C. I. V., **Considerations on the Long Branching and the Molecular Weights of Polythene** (Betrachtungen über die langkettige Verzweigung und die Molekulargewichte von Polyäthylen). (J. Polymer Sci. **20**, 223–224, 1956.) (1 S.)

Eine vorläufige Mitteilung über die Bestimmung der Verzweigungsparameter aus der integralen Verteilungskurve und der Intrinsic-Viskosität.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Szwarc, M.-Syracuse, N. Y., **The Action of Carbon Black in Stabilizing Polymeric Materials** (Die Wirkung von Ruß bei der Stabilisierung polymerer Materialien). (J. Polymer Sci. **19**, 589–590, 1956.) (2 S.)

Zur allgemeinen Erklärung der verschiedenen Erscheinungen, welche bei Polymeren beobachtet werden, die mit Ruß gefüllt sind, wird angenommen, daß Ruß als Radikalfänger wirkt. Infolge seiner irregulären Struktur enthält Ruß viele

aktive Zentren, welche in der Lage sind, Radikale homöopolar zu binden. Da hierbei eine Vernetzung der Polymermoleküle über die Rußpartikeln erfolgt, müssen z. B. die mechanischen Eigenschaften eines rußgefüllten Polyäthylens bei Bestrahlung besser werden; im Gegensatz zum ungefüllten Polymeren, welches dabei abgebaut wird. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Kainz, G. und F. Schöller-Wien, **Zur Bestimmung des Aminostickstoffs in synthetischen Polypeptiden.** (Biochem. Z. **327**, 292–295, 1955.) (3¾ S.)

Die Reaktion zwischen HNO_2 und zahlreichen Polypeptiden wurde untersucht. Dabei stellte es sich heraus, daß positive Abweichungen durch die Nitrosierung und Hydrolyse der Peptidbindungen und anomale Reaktionen der Aminosäuren bedingt sind, negative Abweichungen dagegen durch die begrenzte Löslichkeit der Peptide in der Deaminierungsmischung und die beschränkte Reaktion der enthaltenen Amidgruppen. Die Möglichkeiten zur Umgehung dieser Schwierigkeiten werden angegeben und diskutiert. Die Methode eignet sich für die Analyse von synthetischen Polypeptiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krigbaum, W. R.-Durham, **Configuration of Polymer Molecules with Excluded Volume** (Konfiguration polymerer Moleküle mit exkludiertem Volumen). (J. Chem. Phys. **23**, 2113–2121, 1955.) (8½ S.)

Die Verteilungsfunktion für die Verschiebung von polymeren Molekülen bei Volumenausschluß wurde abgeleitet unter Außerachtlassung der nichtzulässigen Konfigurationen, die beliebig schwärmenden Ketten zuzuordnen sind. Derjenige Bruchteil der Konfigurationen, die einem Verschiebungsweg L entsprechen und zulässig sind, werden unter Verwendung eines Modelles berechnet, das jede Kette als aus einer Reihe von identischen Unterketten zusammengesetzt voraussetzt. Die sich ergebende Verteilungsfunktion ist beträchtlich schärfer als die entsprechende Gaußsche Verteilung für positive Werte des exkludierten Volumens, aber etwas flacher als die gleiche Funktion für negative Werte. Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß die vorliegende Behandlung gegenüber der von Flory früher dargelegten eine wesentliche Verbesserung darstellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ferguson, E. E.-Washington, **Infrared Spectra of Polyethylene and Long Chain n-Paraffins** (Infrarotspektren von Polyäthylen und langkettigen n-Paraffinen). (J. Chem. Phys. **24**, 1115–1116, 1956.) (½ S.)

Bei einigen gutkristallisierten, unverzeigten Polyäthylenen und langkettigen normalen Paraffinen ergeben sich in den Infrarotspektren einige unerklärliche Beobachtungen. Diese werden aufgeführt und diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Amaya, K. und R. Fujishiro-Kobe, **Heats of Dilution of Polyvinylalcohol Solution** (Verdünnungswärme von Polyvinylalkohollösung). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 361–363, 1956.) (2½ S.)

Die Verdünnungswärmen von PVA-Lösungen wurden gemessen und der Wechselwirkungsparameter zwischen PVA und Wasser zu etwa -2 ~ -4 cal/cm³ ermittelt. Da diese Werte merklich niedriger liegen als die für die Äthanollösung, wird die Existenz von starken intersegmentalen Wasserstoffbindungen bei PVA vermutet. Ein Einfluß der Vorheizung konnte ebenfalls festgestellt werden. Dieser läßt sich auf die Zunahme der intersegmentalen Assoziationen beim Erhitzen zurückführen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Guzmann, G. M.-Madrip, **Molecular Weight Distribution of a Low Conversion Polystyrene Sample** (Molekulargewichtsverteilung einer Polystyrolprobe bei niedrigem Umsatz). (J. Polymer Sci. **19**, 519–533, 1956.) (16 S.)

Eine Probe von Polystyrol, welche nur bis zu einem sehr geringen Umsatz polymerisiert wurde, wird mit Methyläthylketon-Methanol in 6 Fraktionen zerlegt. Die integrale und differentiale Verteilungsfunktion der gesamten Probe wird einerseits nach der klassischen Methode aufgestellt, während andererseits zur Darstellung dieser Funktionen eine Bernoulli-Verteilung auf die einzelnen Fraktionen angewandt wird, wobei die Parameter des Binoms nach der Methode von Beall errechnet werden. Dieser Weg ist dem klassischen besonders insofern überlegen, als er die gegenseitige Überlappung der einzelnen Fraktionen mit berücksichtigt. Beide Methoden führen also nicht zu den gleichen Ergebnissen, was sich vorwiegend bei den hohen Molekulargewichten bemerkbar macht; diese werden bei der klassischen Methode zu wenig berücksichtigt.

Die kinetische Analyse der Verteilung zeigt, daß der Kettenabbruch durch Disproportionierung ungefähr doppelt so häufig erfolgt wie der durch Rekombination.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Brandenberger, H.-Bern, **Crosslinking of Polyamines by Phosgenation** (Vernetzung von Polyaminen durch Phosgenisierung). (J. Polymer Sci. **20**, 215–216, 1956.) (1½ S.)

Wird Polyamino-Polystyrol alkalisch oder sauer mit Phosgen umgesetzt, so resultiert ein Produkt, das statt der primären Aminogruppen nunmehr Isocyanat-Gruppierungen enthält. Das so gebildete Polyisocyanato-Polystyrol gibt die typischen Isocyanatreaktionen. Es kann gezeigt werden, daß ein Teil des anfänglich gebildeten Isocyanates mit noch vorhandenen freien Aminogruppen reagiert und somit eine Vernetzung der Ketten über Harnstoffbrücken verursacht. Polyamine können also vernetzt werden, wenn man sie mit Phosgen behandelt und anschließend wieder verseift.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Li, T., R. J. Volungis u. R. S. Stein-Amherst, Mass., **On a-Axis Orientation of Polyethylene Crystallites** (Die a-Achsenorientierung von Polyäthylen-Kristalliten). (J. Polymer. Sci. **20**, 199–201, 1956). (3 S.)

Ein Polyäthylenfilm $2 \times 1 \times 0{,}1$ cm (Bakelite DYNH) wird mit 10 Mr Röntgenstrahlung vernetzt und bei 170° C durch 131 g auf 165% gedehnt. Bei einer Abkühlung von 5°/h nimmt seine Doppelbrechung zunächst bis 105° zu, um dann steil abzufallen. Unter 90° wird ihr Wert negativ, der Grenzwert bei Zimmertemperatur beträgt $-9 \cdot 10^{-4}$. Hieraus ergibt sich, was auch Röntgenbilder bestätigen: die a-Achse der PÄ-Kristallite liegt senkrecht zur Streckrichtung, im Gegensatz zum Kautschuk.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Claver jr, G. C., R. Buchdahl u. R. C. Miller-Springfield, Mass., **Spherulitic Fine Structure in Polyethylene** (Die Feinstruktur von Polyäthylen-Sphäroliten). (J. Polymer. Sci. **20**, 202–205, 1956). (3½ S.)

Beobachtet man einen Polyäthylenfilm mit dem Elektronen-, Licht- oder Phasenkontrastmikroskop, so zeigen die Abbildungen überall die gleiche Feinstruktur. Bei näherer Betrachtung ergibt sich, die hellen und dunklen Zonen sind keine Kreise, sondern senkrecht zum Radius stehende Banden. Sind die Zonen schwächer oder unregelmäßig entwickelt, so gibt es andere Strukturen. Eine 27000-fache, chrombedampfte El-Mikroskop-Aufnahme zeigt, daß die „Fibrillen" in den Banden die Ränder übereinanderliegender Schichten sind, ähnlich einem gefächerten Kartenspiel. Schreckt man Polyäthylenschmelzen ab, so werden die Sphärolite kleiner und die Fibrillen schwächer, verschwinden aber nicht ganz.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Robertson, E. R.-Dundee, **Diffusion Control in the Polymerisation of Methyl Methacrylate and Styrene** (Der Einfluß der Diffusion bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Styrol). (Trans. Faraday Soc. **52**, 426, 1956). (12 S.)

Im Dilatometer werden Styrol und Methylmethacrylat mit Benzoylperoxyd, Laurylperoxyd, Azo-bis-(isobutyronitril) und tert. Butylperbenzoat im Bereich von 40–120° C polymerisiert. Diagramme zeigen die Abhängigkeit der Polymerisation von der Zeit, von $[\eta]$ und vom Umsatz. Die als Explosionspolymerisation bekannte plötzliche Beschleunigung wird als „Geleffekt" gedeutet.

Bei der Auswertung der Messungen wird von der Gleichung von Rabinowitsch ausgegangen, welche die Abhängigkeit zwischen Reaktionen 2. Ordnung und der Diffusionsgeschwindigkeit angibt. Es zeigt sich, daß bei einem größeren Umsatz als 50% die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird und einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht. Eine Temperaturerhöhung und eine Verdünnung des Monomeren setzt die „kritische Konzentration" herauf.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Smith, C. W. u. M. Dole-Evanston, Ill., **Specific Heat of Synthetic High Polymers. VII. Polyethylen Terephthalate** (Spezifische Wärme von synthetischen Hochpolymeren. VII. Polyäthylenenterephthalat). (J. Polymer. Sci. **20**, 37–56, 1956). (19½ S.)

Die spezifische Wärme von technischen Polyäthylenterephthalaten wird im Bereich von — 10 — + 280° C gemessen. Es wurden untersucht: Flocken (I), ungestreckte Fäden (II), schmelzgetemperte Proben (III), festkörpergetemperte Proben (IV), kalt verstreckte (1 : 3,5) Fäden (V) und handelsüblich verstreckte Fäden (VI). Die Form der c_p-Kurven ist vom Ordnungsgrad der Substanzen abhängig. Bei den amorphen Stoffen I und II hat die c_p-Kurve in der Nähe von $T_G = 70°$ C ein Maximum, die anschließende Rekristallisation bewirkt ein Minimum. III und IV sind kristallisiert, die Extrema haben sich ausgeglichen; das Verhalten von V und VI liegt dazwischen. Aus der Höhe des Einfriermaximums läßt sich der Ordnungsgrad entnehmen, wenn man c_p/T gegen T aufträgt. Nach der Einsteinschen c_p-Formel besitzt das Grundmolekül 55,3 Freiheitsgrade und eine Frequenz von 608^{-1} cm. Vergleicht man den kalorimetrischen wie den dilatometrisch bestimmten kristallinen Anteil, so stimmen die Werte gut überein, III hat den Höchstwert von 75%. Die Schmelzwärme berechnet sich aus weichgemachten Mischungen zu 21,4 cal/g, was gut mit den Werten von Diäthyl- und Dimethylterephthalat übereinstimmt. Versucht man H_f aus den Mischpolymerisaten zu berechnen, so erhält man infolge des Einflusses der Kristallitgrößen zu niedrige Werte.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Burnett, B. B. u. W. F. McDevit-Wilmington, Del., **Growth of Spherulites from Supercooled Polymer Melts** (Sphärolitwachstum aus unterkühlten Polymerschmelzen). (J. Polymer Sci. **20**, 211–213, 1956). (2 S.)

Bei der polarisationsoptischen Untersuchung des Wachstums von Sphäroliten beobachtet man eine graue Phase, aus der die Sphärolite wachsen. Schreckt man das Präparat in diesem Stadium ab und macht Querschnitte, so zeigen die Bilder, das Grauwerden wird durch eine transkristalline Schicht an der Grenzfläche Glas-Schmelze erzeugt. Die Sphärolite jedoch wachsen ausschließlich in der klaren Schmelze zwischen den Grenzflächen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Saunders, B. G.-Oak Ridge, **Cloud Chamber for Counting Nuclei in Aerosols** (Nebelkammer für die Zählung von Kernen in Aerosolen). (Rev. Scient. Instr. **27**, 273–277, 1956.) (5 S.)

Beschreibung einer Nebelkammer, die entweder die absolute oder relative Konzentration der Kondensationskerne mißt. Wassertröpfchen werden an Aerosolpartikeln bei einer kleinen Probe kondensiert, und die entstehenden Tropfen werden auf einen 16-mm-Film bei Blitzlicht aufgenommen und in einem Lesegerät ausgezählt. Es zeigte sich, daß zwei Typen von Expansionsnebelkammern zufriedenstellend arbeiten, die volumen- und die druckdefinierte Kammer. Die Apparatur ist vollautomatisch und läuft kontinuierlich in Einminutenperioden. Aerosolkonzentrationen zwischen 200 Teilchen/ccm und $2 \cdot 10^6$ Teilchen/ccm lassen sich mit ihr messen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meyerhoff, G.-Mainz, **Schnell messende Osmometer für die verschiedensten Membrantypen.** (Z. Naturforsch. **11b**, 302–304, 1956.) (7½ S.)

Beschreibung einer Osmometerkonstruktion, die sich für alle Membrantypen eignet und außerdem, wie der Typ von Fuoss-Mead, gleiche Volumina Lösung und Lösungsmittel enthält. Anwendungsmöglichkeiten werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wiedemann, E.-Basel, **Eine neue Ultrazentrifuge und neue Laboratoriumszentrifugen.** (Chem. Ing. Techn. **28**, 263, 1956.) (7 S.)

Bericht über die Entwicklung und Anwendungen eines neuen Zentrifugentyps mit stehender Rotoranordnung, der die Konstruktion einer neuen Ultrazentrifuge und neuer Laboratoriumszentrifugen ermöglichte. Die Ultrazentrifuge weist eine weitgehende Bedienungsautomatik auf und erreicht Normalbeschleunigungen von 300000 g. Sie ist für präparative Versuche und analytische Messungen eingerichtet und erlaubt bei diesen die Anwendung der empfindlichsten Interferenzmeßverfahren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Gaegauf, H.-Zürich, **Ein neues Feuchtigkeitsmeßgerät.** (Schweiz. Arch. **22**, 129, 1956.) (7 S.)

Das zu messende Material (Papierblatt) wird in eine sehr kleine Kammer gelegt, deren Luft sehr rasch eine dem Wassergehalt der Probe entsprechende relative Luftfeuchtigkeit annimmt. Diese wird nun gemessen, indem der elektrische Widerstand einer dünnen Haut gemessen wird, die aus einer (hygroskopischen) Lithiumchloridlösung besteht. Die erforderliche Temperatureinstellung wird durch Auflegen auf eine Metallplatte mit hoher Wärmekapazität erreicht.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Waldschmidt-Leitz, E. und R. Mindemann-München, **Bestimmung amino-endständiger Aminosäuren in Proteinen.** (Z. physiol. Chem. **304**, 166–172, 1956.) (6¾ S.)

Beschreibung einer Methode zur Kennzeichnung der amino-endständigen Aminosäuren in Proteinen, welche auf der Einwirkung von gereinigter Amino-Polypeptidase aus Pankreas und der papierchromatischen Identifizierung der dabei abgespaltenen Bausteine beruht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shooter, K. V. und J. A. V. Butler-London, **Fractionation of Deoxyribonucleic Acid by Physical Procedures** (Fraktionierung von Desoxyribonukleinsäure durch physikalische Verfahren). (Nature [London] **177**, 1033–1034, 1956.) (1¼ S.)

Zur Ermittlung des Ausmaßes der Variationen in der Teilchenverteilung, die durch die Herstellungsmethode bedingt sind, wurde die Verteilung der Sedimentationskoeffizienten für die Desoxyribonukleinsäure in Nukleoprotein und bei den verschiedenen Stufen der Proteinentfernung in 2,5-molarer Natriumchloridlösung aufgenommen. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß die DNS vor und während der Isolierung des Nukleoproteins aus dem Thymusgewebe einen geringen Abbau erfährt, wobei eine lösliche Komponente des Nukleoproteins entsteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Megson, N. J. L., **Epoxide Resins** (Epoxydharze). (Nature **177**, 962–964, 1956). (2 S.)

Sammelreferat über das Symposium „Epoxide Resins, ihre Chemie und Struktur in Beziehung zu ihren Eigenschaften und Anwendungen", das in der Zeit vom 11. bis 13. April 1956 von der Sektion "Plastics and Polymers" der "Society of Chemical Industry" an der Universität London veranstaltet wurde. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tordell, J. P.-Wilmington, **Fracture in the Extrusion of Amorphous Polymers through Capillaries** (Bruch in der Strangformung von amorphen Polymeren durch Kapillaren). (J. Appl. Phys. **27**, 454–458, 1956.) (5 S.)

In der Strangformung eines amorphen unverzweigten Polymers durch eine Kapillare tritt eine kritische Spannung auf, bei und unterhalb der die ausfließende Masse in der Gestalt unregelmäßig wird. Dieser Effekt scheint eher bei der Näherung an die Kapillare einzutreten als innerhalb derselben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wiley, R. H. und S. F. Reed-Louisville, Ken., **Sulfostyrenes, Preparation of Variable Capacity Sulfostyrene Cation Exchange Polymers from Styrene/Sulfonamidstyrene Copolymers** (Sulfostyrole. Herstellung von Sulfostyrol-Kationenaustauschpolymeren mit variabler Kapazität aus Styrol/Sulfonamidstyrol-Kopolymeren). (J. Phys. Chem. **60**, 533–536, 1956.) (3¼ S.)

Beschreibung der Herstellung von Kationenaustauscherharzen mit variabler Kapazität durch Kopolymerisation von p-Sulfonamidostyrol mit Styrol. Die Kapazitäten von 12 hydrolysierten Kopolymeren betragen bei einer einzigen Ausnahme 94–100% des theoretischen Wertes, der aus den variierten Verhältnissen der Monomeren berechnet wurde. Quellung und Löslichkeitsdaten deuten an, daß die Kopolymeren verzweigt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stewart, R. J. und W. F. Graydon-Toronto, **Ion Exchange Membranes. II. Ion Transfer Rates** (Ionenaustauschermembrane. II. Ionenübergangsgeschwindigkeiten). (J. Phys. Chem. **60**, 750–754, 1956.) (4 S.)

Die Geschwindigkeiten für den Natrium-Wasserstoff- und den Kalzium-Wasserstoffaustausch an verschiedenen Polystyrolsulfonsäure - Membranen wurden gemessen, ebenso diejenige für Chlorionen. Durch Verwendung einer modifizierten Membran-Diffusionszelle wurden in jedem Falle die Geschwindigkeiten des Diffusionsaustausches direkt bestimmt. Die Ergebnisse werden diskutiert hinsichtlich des relativen Beitrags, den die Widerstände von Membran und Flüssigkeitsfilm zum Ionenübergang leisten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Myers, G. E. und G. E. Boyd-Oak Ridge, **A Thermodynamic Calculation of Cation Exchange Selectivities** (Thermodynamische Berechnung der Kationenaustausch-Selektivitäten). (J. Phys.Chem. **60**, 521–529, 1956.) (8½ S.)

Unter Verwendung der Gibbs-Donnan-Gleichung wird eine vollständige und thermodynamisch strenge Berechnung des Selektivitätskoeffizienten D durchgeführt, wie er bei verschiedentlich verzweigten sulfonierten Polystyrolkationenaustauschern beim Austausch von Wasserstoff-, Lithium-, Kalium- und Caesiumionen auftritt. Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell bestimmten D-Werten ist gut. Wesentliche Abweichungen treten jedoch bei stärker verzweigten Austauschern auf. Die wichtige Schlußfolgerung wird gezogen, daß die durch Sulfonierung von Polystyrol-Divinylbenzol hergestellten Kopolymeren chemisch heterogen insoweit sein müssen, als mehr als ein Typus von ionogenen Gruppen in ihrer Struktur vorliegen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sandeman, I. u. A. Keller-Manchester, **Crystallinity of Polyamides by Infrared, Specific Volume and X-Ray Methods** (Die Kristallinität von Polyamiden, infrarot, volumetrisch und röntgenographisch bestimmt). (J. Polymer. Sci. **19**, 401–435, 1956). (35¼ S. 20 Abb.)

Ultrarot-Aufnahmen von Nylon 6–10, 6–6 und 6 zeigen bestimmte Banden, die den kristallinen Anteilen zuzuordnen sind. Mit ihrer Hilfe wird der kristalline Anteil des gleichzeitig röntgenographisch und volumetrisch untersuchten Nylon 6–10 und 6 bestimmt. Um die Banden gestreckten und ungestreckten Materials auswerten zu können, wird

die Theorie des Dichroismus eingehend diskutiert. Beim Nylon 6–10 wird die 940^{-1} cm-Bande verwandt. Bis zu 180° C ergibt sich für die vorsichtig getemperte Substanz, der Wert Kristallinität ist der gleiche, ob volumetrisch oder U-R-spektroskopisch bestimmt. Oberhalb 180° C sind die volumetrischen Werte höher. Kaltverstreckung erniedrigt die Kristallinität. Der kristalline Anteil beträgt 20–55%, doch sind die Werte infolge des Fehlers der Elementarzelle zu 25% unsicher. Die Dichte des amorphen Nylons 6–10 errechnet sich zu 1,052.

Der Ordnungsgrad von Nylon 6 ist der gleiche wie von Nylon 6–10, aber dazu im Gegensatz erhöht das Tempern den Ordnungsgrad, Kaltverstrecken außerdem die Orientierung der Kristallite. Röntgenaufnahmen zeigen, daß in der abgeschreckten amorphen Phase eine gewisse Vorordnung vorhanden ist, auf die sich die U-R-Banden 990 und 720 cm^{-1} beziehen. Berechnet man die Dichte dieses Zwischenzustandes, so ergibt sich für Nylon 6–6 und 6 $d = 1{,}10$, für Nylon 6–10 $d = 1{,}049$–59, was dem Wert von $d = 1{,}052$ innerhalb der Fehlergrenze entspricht.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Morton, M., J. A. Cala und M. W. Altier-Akron, Ohio, **Emulsion Polymerization of Chloroprene. I. Mechanism** (Emulsionspolymerisation von Chloropren. I. Mechanismus). (J. Polymer Sci. **19**, 547–562, 1956.) (15 S.)

Es wird gezeigt, daß sich der Mechanismus der Emulsionspolymerisation von Chloropren wesentlich von dem anderer Monomerer, wie z. B. Styrol oder Butadien, unterscheidet. Da Chloropren bedeutend schneller polymerisiert, müssen außer den Seifenmizellen, welche wegen ihrer lösenden Eigenschaften diejenigen Stellen sind, an denen sich die Polymerisation vollzieht, noch andere aktive Orte vorhanden sein, die für die Initiierung der Polymerisation in Frage kommen. Es kann gezeigt werden, daß die Chloropren-Wasser-Zwischenphase ein solcher aktiver Ort ist. – Es wird ferner darauf hingewiesen, daß die Smith-Ewart-Theorie für eine „ideale" Kinetik nicht auf Chloropren angewandt werden kann, da die Polymerisationsgeschwindigkeit pro Teilchen von Art und Konzentration des Katalysators abhängig ist. Die möglichen Gründe für diese Abweichung werden diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Morton, M. und I. Piirma-Akron, Ohio, **Emulsion Polymerization of Chloroprene. II. Molecular Weights** (Emulsionspolymerisation von Chloropren. II. Molekulargewichte). (J. Polymer Sci. **19**, 563–577, 1956.) (15 S.)

Es werden die Molekulargewichte von Polymerisaten gemessen, die, sowohl mit als auch ohne Übertragungsmittel, bei 4 verschiedenen Temperaturen zwischen −25 und +40° C hergestellt wurden. Als Übertragungsmittel wurde ein Merkaptan vom tertiären Dodecyltyp verwendet. Der Verbrauch dieses Überträgers während der Polymerisation erfolgt bis zu hohen Umsätzen mit geringer Geschwindigkeit nach der ersten Ordnung, so daß ein Polymerisat resultiert, dessen Intrinsic-Viskosität bis zu hohen Umsätzen relativ gleichmäßig ist. Es können in den Viskosität-Umsatzkurven jedoch Maxima auftreten, die auf Vernetzungsreaktionen zurückgeführt werden und deren Höhe sowohl von der Polymerisationstemperatur als auch von der Überträgerkonzentration abhängig ist. Dieses Verhalten ermöglicht eine quantitative Bestimmung der Vernetzungsgeschwindigkeit.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Kendall, F. H. und J. Mann-London, **Reaction of Ozone with Natural Hevea and Acrylonitrile-Butadiene Rubbers** (Reaktion von Ozon mit natürlichem Hevea und Acrylnitril-Butadien-Kautschuk). (J. Polymer Sci. **19**, 503–518, 1956.) (16 S.)

Die Einwirkung von Ozon auf ungestreckten vulkanisierten Kautschuk wird studiert, und es werden Experimente beschrieben, die den Mechanismus der Abbaureaktion aufklären sollen; die Reaktionsprodukte werden UR-spektroskopisch untersucht. Aus den Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß durch die Ozonisierung die C–C–Doppelbindungen in Aldehyde bzw. Ketone und Peroxyd-Biradikale gespalten werden. Durch Beobachtungen an einfacheren Modellverbindungen wird diese Auffassung bestärkt.

Kinetische Messungen machen eine Kettenreaktion wahrscheinlich, die durch 1% Phenyl-β-naphthylamin unterdrückt werden kann. Die Natur dieser Kettenreaktion wird diskutiert; zwei Möglichkeiten sind gegeben: Entweder ist die Spaltung der C–C–Doppelbindung selbst eine Kettenreaktion, oder die bei der Spaltung gebildeten Radikale starten eine oxydative Kettenreaktion unter Mitwirkung molekularen Sauerstoffs. Letzteres würde sowohl das Auftreten alkoholischer OH-Gruppen als auch die Abnahme der Intensität der CH_2-Gruppen-Bande im UR-Spektrum erklären. Für das Brechen gestreckter Vulkanisate ist diese Reaktion jedoch nicht verantwortlich.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Tester, D. A.-London, **The Sorption of Water by Rubber** (Die Sorption von Wasser durch Kautschuk). (J. Polymer Sci. **19**, 535–546, 1956.) (12 S.)

In Abwesenheit von Luft erreicht die Absorption von Wasser durch Kautschuk einen Gleichgewichtswert, ähnlich dem osmotischen Gleichgewicht. Für die Absorption in Abhängigkeit von der Zeit wird eine Gleichung abgeleitet, welche mit den Versuchsergebnissen gut übereinstimmt. In Gegenwart von Luft wird eine Abweichung von der theoretischen Beziehung festgestellt, nämlich eine starke Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit. Dieser Effekt, der auf eine teilweise Oxydation des Kautschuks zurückgeführt wird, ist bei erhöhten Temperaturen besonders groß.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

b) Synthetische Faserstoffe

Akutowicz, F.-Marcus Hook, Penn., **Mechanical Behavior of Viscoelastic Fibers** (Mechanisches Verhalten viskoelastischer Fasern). (J. Appl. Phys. **27**, 439–441, 1956.) (2 S.)

Die Lösung einer partiellen Differentialgleichung erster Ordnung wird angegeben, deren Glieder die Gesamtheit aller möglichen erzwungenen Dehnungen repräsentieren. Ihre Bedeutung und Anwendungsmöglichkeiten werden diskutiert und die nötigen Bedingungen angegeben, die eine genügende Beschreibung des mechanischen Verhaltens der Faser gestatten.

E. Ühlein, (Frankfurt a. M.)

c) Textilveredlung

Reese, H. J.-Speyer, **Die Prüfung der Flammfestigkeit von Textilgeweben.** (Melliand Textilber. **37**, 457, 1956.) (4 1/8 S.)

Mehrere Prüfmethoden, die in verschiedenen Ländern genormt sind, sowie einige neuere Vorschläge für solche Methoden werden miteinander verglichen. Dabei wird vor allem der Einfluß der Art und Beschaffenheit der Gewebe berücksichtigt. Die Notwendigkeit einer sehr genauen Einhaltung der Prüfbedingungen wird besonders betont.

H. Lange (Düsseldorf)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Haase, Th. und J. Lange-Freiberg (Sachsen), **Über die Packungsdichte bei keramischer Formgebung.** (Silikattechnik **7**, 222, 1956.) (1 3/4 S.)

Während komplizierte keramische Formteile stets gegossen werden, ist es zum Teil umstritten, ob bei einfacheren Körpern die Formgebung durch Formen im plastischen Zustand oder durch das Trockenpreßverfahren vorteilhafter ist. Vergleichende Untersuchungen an fein- und grobkeramischen Massen ergaben, daß die Verdichtung, die durch den Kapillardruck des austrocknenden Wassers bei austrocknenden feinkeramischen Massen erzeugt wird, demselben Zustand entspricht, wie er durch Pressen von trockenem Pulver bei einem Preßdruck von 250–300 kg/cm² erreicht wird. Bei gemagerten grobkeramischen Massen wird dieselbe Verdichtung erst bei 200 kg/cm² Preßdruck erreicht, wenn der Masse noch 6% Wasser zur Begünstigung der Verdichtung zugesetzt wird. Die grobkeramische Masse ist also sperriger.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Vahl, F.-Kiel, **Der Mikro-Test als ein mikroskopisches Untersuchungsverfahren für die Identifizierung von Montmorillonit (Bentonit).** (Tonindustrie-Ztg. Keram. Rdsch. **80**, 180, 1956.) (1 1/2 S.)

H. Möhl (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **10**, 105, 1929) und A. Hauser (Tonindustrie-Ztg. u. Keram. Rdsch. **77**, 296, 1953) konnten auf Grund der polygonalen Rißbildungen trocknender Tone zwischen überwiegend montmorillonitischen und illitisch-kaolinitischen Tonen unterscheiden. Verf. beschreibt ein ähnliches, jedoch mikroskopisches Verfahren an mit Nigrosin schwarz gefärbten Präparaten. Die bei Raumtemperatur entstehenden Trockenschwindrisse von Montmorillonit sind breit, scharfkantig und gut vermeßbar, und zwar um so mehr, je höher der Gehalt an Montmorillonit ist. Illitische und kaolinitische Tone geben, wenn überhaupt, unscharfe und ununterbrochene Trokkenrisse. In Tongemengen bis herab zu 25% Montmorillonit überwiegen die Eigenschaften dieses Tonminerals.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Harkort, H.-Nürnberg, **Die Anpassung von Porzellanscherben und -Glasur zur Erzielung optimaler Eigenschaften.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 108, 1956.) (6 3/4 S.)

Im Temperaturbereich von 20–700° C werden die Ausdehnungskoeffizienten (AK) von Scherben und Glasur im wesentlichen durch die Größe der Quarz-Cristobalit-Tridymit-Effekte bestimmt. Durch die Aufstellung von „Stufenkurven" der AK werden diese für die kritischen Temperaturbereiche besonders deutlich. Übereinstimmung der AK von Scherben und Glasur bedingt optimale Eigenschaften. – Es wird weiter über die Anwendbarkeit des Erhitzungsmikroskopes von Leitz zur Kontrolle der Mahlfeinheit berichtet. Mittels der damit gewonnenen E-Kurven können Scherben und Glasur in ihrem Brennverhalten so abgestimmt werden, daß ein Maximum an Härte und Abriebfestigkeit des Porzellans erzielt wird.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Stirton, A. J., E. W. Maurer und J. K. Weil-Philadelphia, **Synthetic Detergents from Animal Fats. VII. Detergent Combinations** (Synthetische Waschmittel aus tierischen Fetten. VII. Waschmittelkombinationen). (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 290, 1956.) (1 1/2 S.)

Die Waschwirkung von verschiedenen Mischungen aus dem Natriumsalz eines sulfatierten hydrierten Talgalkohols, aus dem Dinatriumsalz einer α-sulfonierten hydrierten Talgfettsäure, aus Natriumdodecylbenzolsulfonat und aus einer üblichen Kombination von Zusatzstoffen wurde an mehreren künstlichen Anschmutzungen auf Baumwolle in weichem und in hartem Wasser geprüft, ebenso das Schaumvermögen. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Mischungen, welche die zuerst genannte Komponente enthielten, zeigten im allgemeinen einen besseren Wascheffekt als Mischungen ohne diese.

H. Lange (Düsseldorf)

Stüpel, H.-Hochdorf, Schweiz, **Neue Ergebnisse über das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose.** (J. Polym. Sci. **19**, 459 1956.) (3 1/4 S.)

Die Erhöhung des Schmutztragevermögens bei der Textilwäsche durch Carboxymethylzellulose (CMC) wird auf eine Adsorption am Schmutz zurückgeführt. Mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie unter Verwendung von Acridinorange als Indikator für adsorbierte CMC wurde festgestellt, daß CMC unter Bedingungen, wie sie beim praktischen Waschen herrschen, zwar an verschiedenartigen Schmutzteilchen, aber nicht an Zellulose- oder Proteinfasern adsorbiert wird. Nur bei hohen Konzentrationen oder in sauren Lösungen findet eine Adsorption der CMC auch an Fasern statt.

H. Lange (Düsseldorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

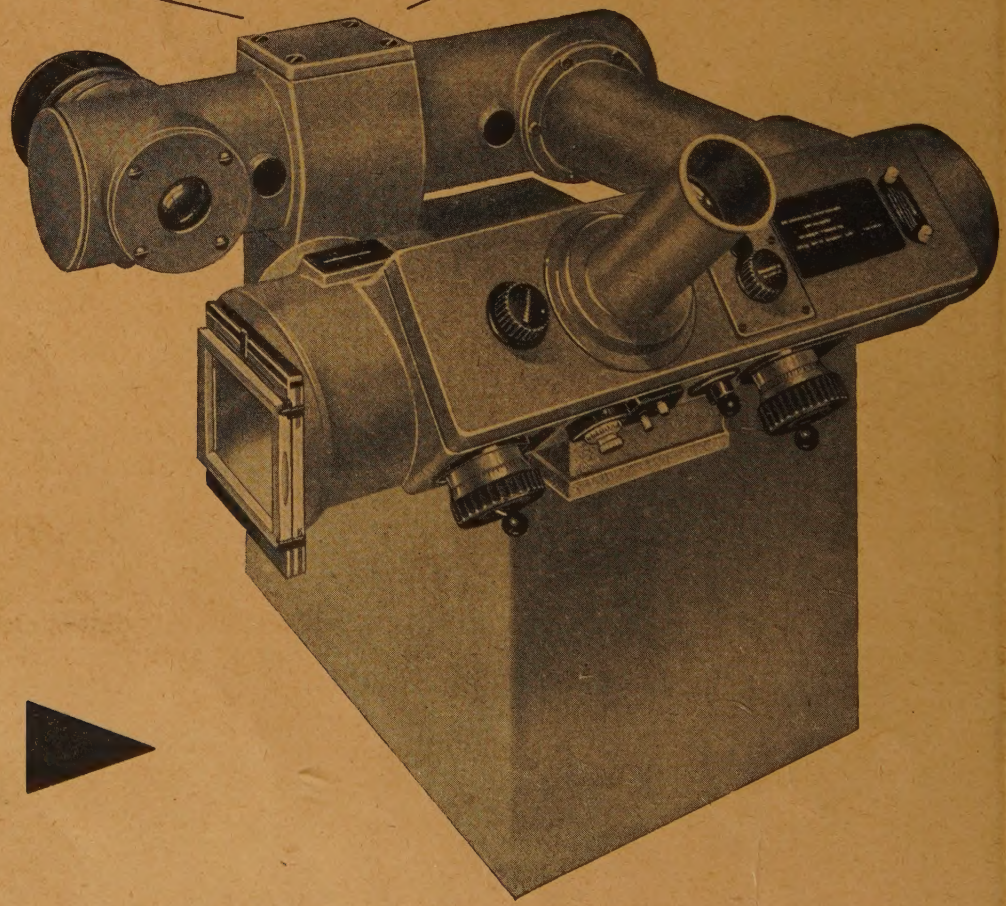
FILED IN STACKS

das SCHLIEREN-AUFNAHMEGERÄT 80

NOV 1 5 1957

aus JENA

macht Ihnen sichtbar und photographiert INHOMOGENITÄTEN in durchsichtigen Medien



Verlangen Sie bitte Druckschrift und Kostenanschlag • Anfragen unter 32/ R3 SI erbeten •

VEB Carl Zeiss JENA